

SÉRIE A, N° 1096

N° D'ORDRE : 1119

OUVRAGE PUBLIÉ AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

Huguette RODOT

PREMIÈRE THÈSE

Relations entre défauts de réseau et propriétés électroniques
dans les semi-conducteurs : étude du tellure de mercure
et de ses alliages avec le tellure de cadmium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Les semi-conducteurs amorphes et liquides

Soutenues le 12 janvier 1964 devant la Commission d'examen

MM. BENARD

Président

FRIEDEL

CURIEN

} *Examineurs*

SÉRIE A, N° 1096

N° D'ORDRE : 1119

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

PAR

Huguette RODOT

PREMIÈRE THÈSE

Relations entre défauts de réseau et propriétés électroniques
dans les semi-conducteurs : étude du tellure de mercure
et de ses alliages avec le tellure de cadmium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Les semi-conducteurs amorphes et liquides

Soutenues le 12 janvier 1964 devant la Commission d'examen

MM. BENARD

Président

FRIEDEL

CURIEN

}

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

MM. G. JULIA	T Analyse supérieure & algèbre supérieure	Mlle JOSEN	T Chimie SPCN
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
PREVOST	T Chimie organique	CHAPPELLE	T Physique I (Orsay)
WYART	T Minéralo & Cristal.	DELANOE	T Mathématiques I (Orsay)
TEISSIER	T Zoologie	DENY	T Mathématique Gén. (Orsay)
MANGENOT	T Biol. Végét. (Orsay)	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides
AUGER	T Physique quantique et relativité	G. LUCAS	T Géologie
MONNIER	T Physiologie générale	ALLARD	T Chimie Physique
PIVETEAU	T Paléontologie	BERTHELOT	T Phys. des particules Fondamentales (Orsay)
ROCARD	T Physique (ENS)	BRICARD	T Météor. et Physique de l'Atmosphère
CARTAN	T Mathématiques (ENS)	Mme ALBE-PESSARD	T Psycho-physiol.
LAFFITTE	T Chimie générale	FRIEDEL	T Physique des Solides (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	M. JULIA	T Etudes des Molécules complexes
COULOMB	T Physique du globe	LENDER	T Biol. Animale SPCN- (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biol. animale (SPCN)	MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments
CHRETIEN	T Chimie minérale	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
DRACH	T Zoologie	MONOD	T Chimie du métabolisme
KASTLER	T Physique ENS	BENOIT	T Physiol. animale (Orsay)
EPHROSS	T Génétique	DE POSSEL	T Analyse numérique
RIVIERE	T Géol. SPCN & Sédimentologie (Orsay)	CHARLOT	T Chimie analytique
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB)	GUERIN	T Ecologie Vég. (Orsay)
R. LUCAS	T Recherches Physiques	M. CHATELET	T Chimie MPC (Orsay)
A. THOMAS	T Biologie cellulaire	JEAN	T Chimie PCB
ARNULF	T Optique appliquée	MATTLER	T Physique Nucl. (Orsay)
MORAND	T Physique Enseignement	BERGERARD	T Physique SPCN
SOLISSET	T Physique (PCB)	BERTEIN	T Zoologie (Orsay)
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides	BOUSSIÈRES	T Electronique (Orsay)
PEIT	T Biologie maritime	Mme COUTURE	T Radiochimie
QUENEY	T Météor. & dynamique atmosphérique	ELLENBERGER	T Thermo & Méca. Physique
GALLIEN	T Embryologie	FRANC	T Géologie des grandes régions du globe
EICHHORN	T Botanique	SCHNELL	T Biologie animale PCB
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN)	STOLKOWSKI	T Botanique tropicale
CAUCHOIS	T Chimie Physique	ACHER	T Physiologie végétale
THELLIER	T Physique du globe	BAUDON	T Chimie Biologique
L'HERITIER	T Biol. générale (Orsay)	BEAUMONT	T Biologie animale PCB
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	BLAMONT	T Biologie animale SPCN
PONCIN	T Mécanique générale	BOURREAU	T Géophysique-ionosphère
DUREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres	D. CURIE	T Botanique
QUELET	T Chimie organique	DURAND-DELGA	T Physique MGP
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	FREN	T Géologie
LAMPETIER	T Chimie macromolécul.	HELLER	T Chimie organique (Orsay)
CUVILLIER	T Micropaléontologie	TORTRAT	T Physiol. végétale
JUNG	T Géologie	CAILLEUX	T Calcul des Probabilités
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.	MAGNAN	T Géologie (SPCN)
WIEMANN	T Chimie organ. & struc.	DAUDEL	T Physique SPCN
JACQUINOT	T Spectroscopie & Phys. céleste (Orsay)	Mlle FOURCROY	T Mécanique ondulatoire appl. à la chimie
VASSY	T Physique de l'Atmosph.	Mlle CHOQUET-BRUHAT	T Théor. & à la Phys. Nucléaire.
DESTOUCHES	T Théories Physiques	Mlle VEIL	T Biologie végét. SPCN
AMIEL	T Chimie générale	LWOFF	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.
HOCART	T Minéralo & Cristal.	SESTRUNK	T Physiologie générale
LR. MATHIEU	T Chimie Physique	LACOMBE	T Microbiologie
COUTEAUX	T Cytologie	BROCHARD	T Mécan. Phys. & Expér.
MAY	T Zoologie (Orsay)	CABANNES	T Mécanisme des métaux Nucléaires (Orsay)
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie	LESEUR	T Physique PCB (Orsay)
FELDMANN	T Biologie végét. marines	MAZET	T Mécanique générale
GUNIER	T Physique des Solides (Orsay)	CAIRE	T Mathématiques I (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée	COMOLET	T Méca. générale (Orsay) Géographie
FORTEY	T Calcul des Probabilités et Phys. mathém.	CORABOEUF	T phys. et Géol. Dynamique
SCHWARTZ	T Calcul diff. & intégral	DELLOUE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique
CHOUARD	T Physiologie végétale	GORENFLOT	T Mécanisme des Fluides
MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)	HOUILLOU	T Physiol. animale (Orsay)
BRELOT	T Calcul diff. & intégr.	J. JULIEN	T Physique de l'exosphère
NORMANT	T Synthèse organique	MALGRANGE	T Botanique II (Orsay)
BENARD	T Chimie minérale	OLIVIER	T Biologie animale PCB
BUVAT	T Botanique (ENS)	NOZERAN	T Chimie SPCN (Orsay)
DUGUE	T Statistiques Mathém.	BLANC-LAPIERRE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
SOLALRAIC	T Psychophysiology	CHEVAUGEON	T Antropologie
ULRICH	T Physiol. Vég. Appliq.	KAHANE	T Botanique II (Orsay)
MARECHAL	T Optique théor. & Appl.	SAMUEL	T Phys. ENS (Orsay)
KIRRMANN	T Théories chimiques	KOURGANOFF	T Botanique (Orsay)
CHADFEAUD	T Botanique	THRY	T Mathématiques (Orsay)
Mlle LE BRETON	T Physiol. de la Nutrit.	ABELES	T Mathématiques ENS féminines
LELONG	T Application des Analyses à la géométrie	AMAT	T Astronomie (Orsay)
DEVILLERS	T Anatomie & Hist. Compar.	AUBOIN	T Mécanisme céleste
EHRESMANN	T Topologie Algébrique	Mme BENOT-GUEUTAL	T Physique SPCN
FRANCON	T Physique (SPCN)	BOUGIS	T Physique PCB
GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol.	BRUHAT	T Géologie
GOEMENT	T Mathématiques (MGP)	BRUNN	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay)
PISTOT	T Tech. Math. de la Phys.	CHARBAL	T Biologie marine (Villfranche/Mer)
ROCH	T Géologie	DEHEUVELS	T Mathématiques MPC
SCHATZMANN	T Astrophysique	D'ESPAIGNAT	T Géologie historique (Orsay)
TERMIER	T Géologie générale	FURON	T Physique MGP (Orsay)
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	Mme GANS	T Mathématique Prop.
LENNUIER	T Physique (MGP)	GENEVES	T Physique théorique (Orsay)
RIZET	T Génétique (Orsay)	GUILBERT	T Géologie SPCN
ROUTHIER	T Géologie appliquée	HUPE	T Génétique
Mme TONNELAT	T Physique théorique	HOLLANDE	T Biologie végétale PCB
DOXMER	T Mathématiques (MPC)	LIONS	T Physique (CUS Orléans)
SOUCHAY	T Chimie générale	MAITTE	T Pétrographie
AIGRAIN	T Electrotechnique générale	MEYER	T Biologie générale
BRUSSET	T Chimie systématique	NICOLAS	T Analyse numérique
M. JEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	PANGEL	T Chimie PCB
Mme CHAIX	T Chimie biologique	RAVIER	T Physique propédeutique
Mme HUREL-PY	T Biologie végét. (PCB)	ROSEAU	T Géologie appliquée
PIAUX	T Chimie (MPC)	ROUBINE	T Biologie générale
BRUN	T Mécanique théorique des fluides	SILBER	T Pétrographie
LEDERER	T Chimie (MPC)	UEBERSFELD	T Méca. théor. des fluides
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	YVON	T Electronique
BELLAIR	T Mathématiques II (ENS)	HERVE	T Chimie PCB
COTTE	T Géologie (SPCN)	NERON	T Théories Physiques
VILLE	T Physique électrostat.	Mme PECKER-WIMEL	T Mathématiques
L.E. DUBOIS	T Chimie organique	BALKANSKY	T Astrophysique
LAMOTTE	T Zoologie (ENS)	LE CORRE	T Physique MPC
A. MICHEL	T Chimie minérale (Orsay)	DEL-CROIX	T Electronique
OLMER	T Energétique générale	GOURDIN	T Physique théorique (Orsay)
ROUAULT	T Electricité (Orsay)	LEHMANN	T Phys. Théor. des Hautes Energies (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanisme appliquée	NATAF	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay)
BARCHWITZ	T Chimie Physique	ECHALIER	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
BROSSEL	T Physique atomique	HARRAUD	T Biologie animale PCB
BUSER	T Physiologie comparée	LIORRE	T Physiologie cellulaire
CAMUS	T Physiologie Vég. (Orsay)	DARS	T Physiologie végét. Orsay
CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)	CAMEFORT	T Géologie struc. & Géol. appliquée
CURIEN	T Minéralo & cristallo.	VICHNEVSKY	T Botanique (agrégation)
MOYSE	T Physiol. Végét. (Orsay)	BLAQUIERE	T Mécanisme industriel
NIROUET	T Evolution des Etres Org.	ARNOUS	T Electronique (Orsay)
POSSOMPES	T Chimie générale	TATIBOUET	T Chimie (CSU Orléans)
PULLMANN	T Chimie quantique	MALLIAVIN	T Physique théorique
TEILLAC	T Physique Nucl. & Radioactivité (Orsay)	GAUDEMAR	T Mathématique prop. Orsay
TONNELAT	T Biol. Physico-chim (Orsay)	PEREZ Y JORBA	T Chimie Prop.
VILLE	T Zéonéomie	DAVID	T Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay)
WILLEMART	T Chimie PCB	BROUSSE	T Chimie (Agrég. Orsay)
DODE	T Chimie (Orsay)	ROSCHE	T Mécanisme théorique
FREYMANN	T Recherches Physiques		T Astronomie
GUINOCHET	T Biol. Vég. (Orsay)		
ROLLET	T Chimie (F.C.B.)		

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, à Bellevue.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Ch. GUILLAUD, Directeur de ce laboratoire, qui par sa bienveillante attention et ses encouragements, a permis l'exécution de cette étude.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur J. BENARD qui a accepté de présider le jury de thèse, et à Messieurs les Professeurs J. FRIEDEL et H. CURIEN, membres du jury, qui ont bien voulu s'intéresser à mon travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur M. RODOT pour la patience avec laquelle il a dirigé mes travaux, ainsi que pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Je veux remercier aussi le Professeur H. J. VINK, des Laboratoires PHILIPS (Eindhoven), pour les discussions fructueuses que nous avons eues au sujet de cette étude, ainsi que Monsieur M. HUBERT, pour ses conseils sur la mise au point des mesures de densité.

J'exprime enfin ma gratitude aux ingénieurs et techniciens du Laboratoire des Semi-Conducteurs, en particulier à Monsieur R. TRIBOULET, pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de la partie expérimentale de ce travail.

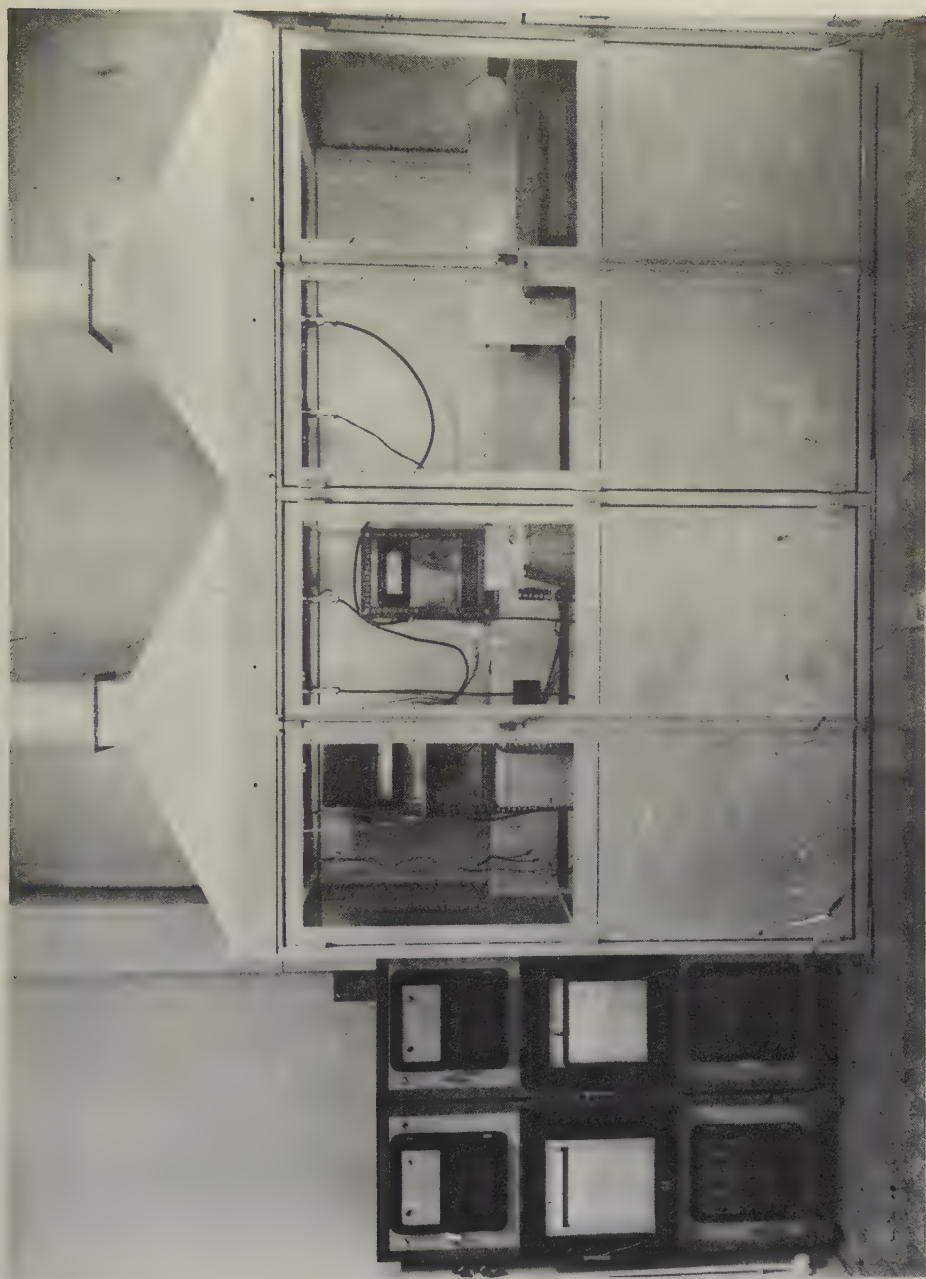


RELATIONS ENTRE DEFAUTS DE RESEAU
ET PROPRIETES ELECTRONIQUES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS ;
ETUDE DU TELLURURE DE MERCURE ET DE SES ALLIAGES AVEC
LE TELLURURE DE CADMIUM.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION.	10
CHAPITRE 2 - STOECHIOMETRIE ET CONCENTRATION ELECTRO- NIQUE.	14
CHAPITRE 3 - TELLURE DE MERCURE. HISTORIQUE.	18
CHAPITRE 4 - TELLURE DE MERCURE. PREPARATIONS.	
4.1. Diagramme de phase.....	20
4.2. Synthèse de HgTe.....	20
4.3. Purification et monocristallisation de HgTe.....	22
4.4. Contrôle de la stoechiométrie de HgTe.....	25
CHAPITRE 5 - TELLURE DE MERCURE. EXPERIENCES ET MESURES.	
5.1. Détermination exacte de la stoechiométrie de HgTe.....	28
5.2. Propriétés électriques d'échantillons non recuits.....	29
5.3. Propriétés électriques d'échantillons recuits.....	31
a) Courbes P_x	31
b) Mesures de R_H en fonction du champ magnétique.....	33
c) Type des échantillons.....	33
d) Propriétés électriques intrinsèques de HgTe.....	35
c) Mesures des mobilités.....	37
f) Influence des impuretés étrangères.....	39
CHAPITRE 6 - TELLURE DE MERCURE. ETUDE THEORIQUE DES EQUILIBRES DE PHASES.	
6.1. Equilibres thermodynamiques pour $T < 350^\circ \text{C}$	43
a) Identification des défauts.....	43
b) Détermination des constantes d'équilibre.....	43
c) Détermination expérimentale des énergies W_R et W_F	45
d) Détermination de $W_R - W_F$ à partir de données thermody- namiques.....	47
6.2. Equilibres thermodynamiques pour $T > 350^\circ \text{C}$	48
a) Identification des défauts.....	48
b) Détermination des constantes d'équilibre.....	50
c) Détermination de l'énergie de formation du défaut.....	51
6.3. Retour sur quelques propriétés électroniques.....	51
a) Détermination du rapport des mobilités des électrons et des trous dans HgTe à 77°K	51

b) Interprétation de la variation de R_H en fonction du champ magnétique.....	Pages 52
CHAPITRE 7 - ALLIAGES HgTe - CdTe.	
7.1. Préparation.....	53
7.2. Expériences et mesures.....	54
7.3. Interprétation des résultats.....	56
CHAPITRE 8 - CONCLUSIONS.	60



Vue d'ensemble de l'installation nécessaire à la préparation de monocristaux de HgTe et de ses alliages (On remarque : les fours BRIDGMAN et leurs systèmes de régulation, ainsi que les hottes de protection).

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les études fondamentales, portant sur les matériaux semi-conducteurs et l'emploi de ceux-ci dans des dispositifs, nécessitent en général une grande perfection du réseau cristallin. Les techniques de préparation doivent permettre de contrôler ou d'éliminer les défauts structuraux de ces solides. La connaissance des conditions de formation des défauts et leur identification apparaissent donc essentielles pour la métallurgie de ces matériaux.

Dans cet exposé, nous ne traiterons pas des défauts non ponctuels tels que les dislocations ou les macles. Les matériaux que nous étudierons seront des monocristaux assez parfaits pour que ce genre de défauts n'aient pas une influence dominante sur leurs propriétés de volume.

Dans les semi-conducteurs monoatomiques, les défauts peuvent être dus à des impuretés étrangères. Il est connu que ces impuretés peuvent en particulier se placer en site interstitiel ou en site substitutionnel. Suivant l'état d'ionisation de ces défauts, leur influence sur la concentration électronique est variable. Des effets peuvent être constatés sur les propriétés électriques, optiques, thermiques, mécaniques, etc., qui sont, dans les semi-conducteurs, sensibles à de très faibles variations de la concentration en porteurs de charge. Si les défauts étudiés sont ionisés, et si le nombre d'électrons ou de trous donnés par chaque atome ionisé est connu, on peut les détecter avec beaucoup de précision. Dans ces cristaux, des lacunes et des atomes interstitiels ont été décelés ; toutefois l'influence de ces défauts semble faible et se trouve encore controversée.

Dans les semi-conducteurs polyatomiques, les causes de perturbation du réseau augmentent avec le nombre d'atomes différents entrant en combinaison. Dans ce cas, la concentration électronique dépendra non seulement de la présence des impuretés étrangères, mais aussi de l'écart à la stoechiométrie du composé et de la situation des atomes dans le réseau.

Dans le cas le plus simple des composés à deux atomes, le matériau idéal A_xB_y possède dans son réseau les atomes A et B dans les proportions x et y définies par la formule chimique du composé ; ces atomes sont dans leurs sites respectifs ; enfin il n'y a pas d'atomes étrangers. En fait, le cas idéal est difficilement obtenu pour différentes raisons, la principale étant que la réalisation de la stoechiométrie est souvent un problème complexe. Les difficultés peuvent provenir des équilibres de phases intervenant lors de la formation du composé.

Si les composants ne sont pas volatils, l'influence de la pression de vapeur peut être négligée. L'équilibre solide-liquide est entièrement défini par le diagramme de phase [1] . Les écarts à la stoechiométrie peuvent provenir

alors de la solubilité éventuelle des éléments dans le composé (exemple : fig. 1.1) et de la précision de la mesure des quantités de matériaux mis en réaction. Il est aussi possible que le maximum de température du liquidus

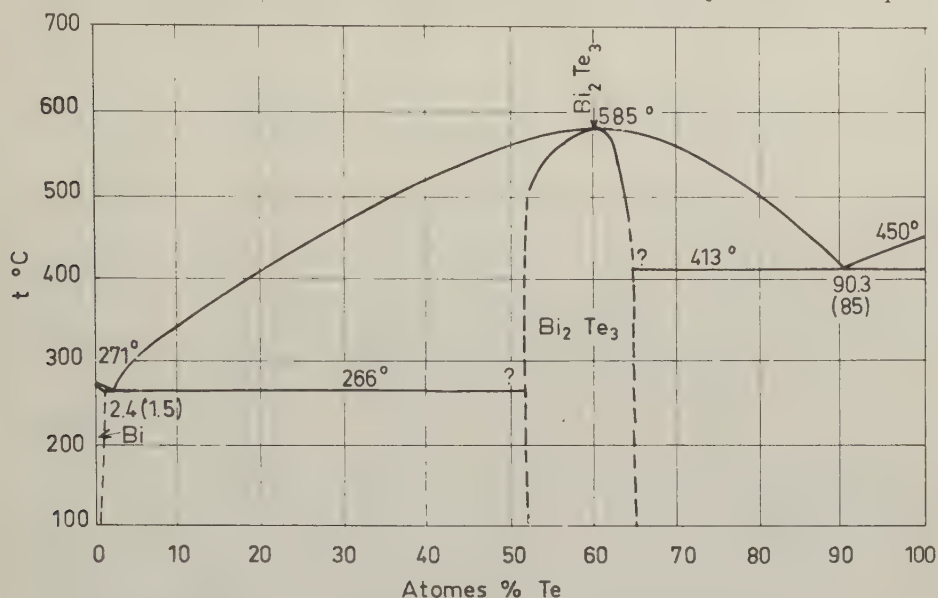


Figure 1.1. Diagramme de phase Bi - Te selon [1].

ne corresponde pas à la formule A_xB_y , mais à la phase $A_xB_{y+\epsilon}$, ϵ pouvant avoir une valeur non négligeable (fig. 1.2). Dans ce cas, pour ajuster la composition à la stoechiométrie, il sera nécessaire de pratiquer, par exemple, des recuits, si toutefois le diagramme de phase le permet. Certains composés comme HgSe, présentent toujours un écart à la stoechiométrie. On verra (§ 4.1) qu'il en est de même pour HgTe. Des formes variées de diagramme de phase peuvent ainsi se présenter, accroissant la difficulté d'obtention de la composition correspondant à la formule chimique.

Si les composants sont volatils, la composition sera alors définie par l'équilibre solide-liquide-vapeur. L'influence de la tension de vapeur, sur le résultat d'un équilibre solide-liquide, est de déplacer plus ou moins le rapport des concentrations des constituants, pour une température donnée, d'où variation correspondante sur le diagramme de phase (fig. 1.3). Plusieurs auteurs ont donné des diagrammes de ce genre pour des composés semi-conducteurs [2], [3].

Un certain nombre d'études sur les défauts dans les composés semi-conducteurs binaires ont déjà été effectuées, à la suite de l'étude essentielle de KROGER et VINK [4]. Les types de défauts considérés par ces auteurs sont : lacunes de A et lacunes de B (désordre de SCHOTTKY), interstitiels et lacunes A, ou encore interstitiels et lacunes B (désordre de FRENKEL), enfin A en site B et B en site A (désordre d'antistructure), à l'exclusion de cas plus complexes. On a très souvent considéré le cas où tous les défauts étaient ionisés, et où les écarts à la stoechiométrie correspondaient directement aux concentrations électroniques ; on peut évaluer ces dernières par des mesures de constantes de Hall. Il faut évidemment, pour que ces mesures soient significatives, que la concentration en impuretés étrangères soit inférieure à la concentration en défauts produits par l'écart à la stoechiométrie.

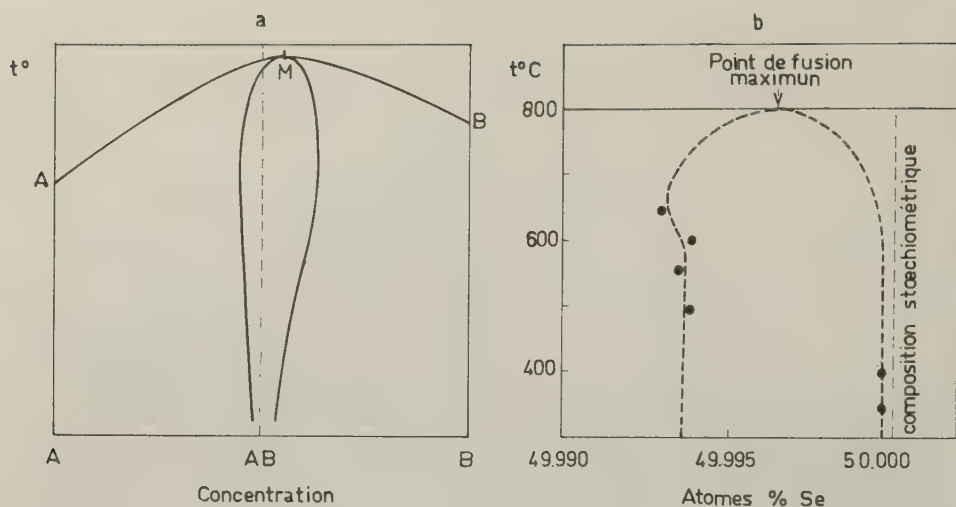


Figure 1. 2. : a) Schéma de diagramme de phase A-B. M : maximum de température du liquidus.

b) Diagramme de phase Hg-Se au voisinage du composé défini HgSe selon T. C. HARMAN.

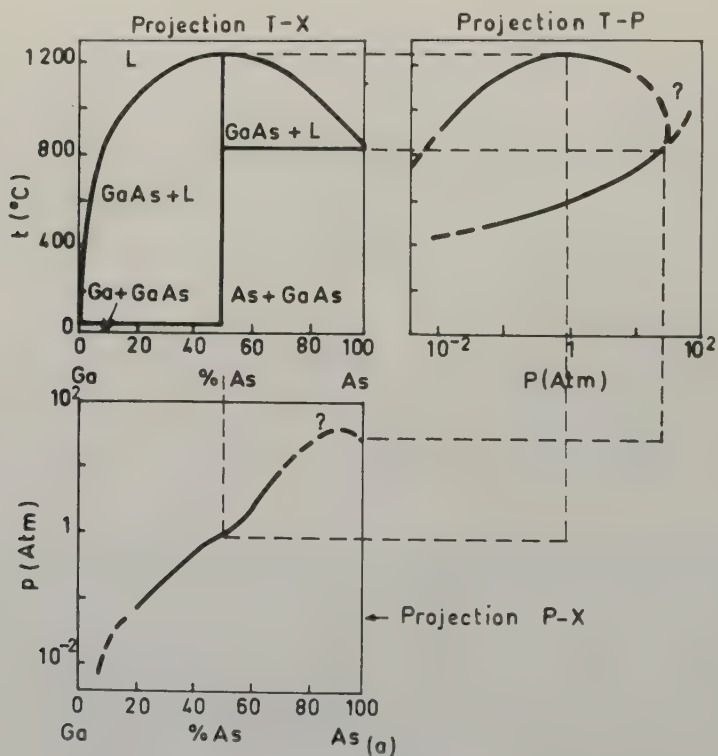


Figure 1.3. P-T, P-x et T-x projections de l'équilibre des 3 phases GaAs, dans le système Ga - As d'après [2].

Connaissant la concentration électronique x pour une pression de vapeur P et une température du composé T , on peut tracer un diagramme (P, T, x), qui permet de calculer, en faisant des hypothèses sur l'identité des défauts les constantes d'équilibre et les énergies de formation des défauts [5] [6] [7].

Cependant, on doit considérer, pour certains équilibres, l'état d'ionisation des défauts. Il peut exister un écart très grand entre la concentration électronique et l'écart à la stoechiométrie. Peu d'études ont été faites dans ce cas, et des résultats assez contradictoires ont été obtenus par les chimistes et les physiciens des semi-conducteurs sur les limites de solubilité de composants dans les composés. Un bref rappel de travaux traitant de la stoechiométrie de différents sulfures, séléniures ou tellures semi-conducteurs, ainsi que l'exposé de quelques-uns des résultats de nos travaux sur Bi_2Te_3 , PbTe et CdTe , nous permettront de poser ce problème du rapport entre stoechiométrie et concentration électronique (chapitre 2). Nous en tirerons alors des conclusions montrant l'intérêt d'une étude approfondie sur des composés tels que le tellure de mercure et ses solutions solides avec le tellure de cadmium, les voies à suivre et les écueils à éviter pour obtenir des résultats significatifs.

Les chapitres de notre travail consacrés au tellure de mercure comprendront : un historique (chapitre 3) ; l'exposé de la préparation de ce matériau à ses différents stades (chapitre 4) ; les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons préparés, et l'interprétation de ces résultats pour en déduire certaines propriétés intrinsèques du tellure de mercure (chapitre 5) ; la détermination des paramètres gouvernant les équilibres de phases solide-vapeur dans HgTe , la discussion d'hypothèses sur la nature des défauts existant dans le matériau pour des températures de traitement variables, et la détermination par différentes méthodes de leur énergie de formation) chapitre 6).

Dans le chapitre 7, nous étudierons la préparation de solutions solides homogènes entre HgTe et CdTe , puis nous exposerons et interpréterons les résultats obtenus lors d'expériences sur les équilibres solide-vapeur ; nous utiliserons ces études pour apporter des renseignements complémentaires à l'identification des défauts dans HgTe .

Ainsi les deux buts du présent travail vont-ils être : d'une part, de préparer le composé HgTe et d'étudier ses propriétés ; d'autre part, à l'aide des études métallurgique et électronique réalisées sur ce matériau et ses alliages, de trouver une possibilité d'extension et la théorie de KRÖGER et VINK afin de rendre compte de certains phénomènes d'interaction, entre la composition et les propriétés électroniques, observées dans les matériaux semi-conducteurs.

CHAPITRE II

STOECHIOMÉTRIE ET CONCENTRATION ÉLECTRONIQUE

La préoccupation essentielle des chimistes, dans l'étude des composés binaires, était d'obtenir une phase unique, la précision du contrôle de la stoechiométrie dépendant essentiellement de diagrammes de rayons X et d'analyses chimiques. Cette précision est d'environ 1 %. Or, 1 % d'écart à la stoechiométrie représente un excès d'atomes dépassant 10^{20} atomes par cm^3 de matériau.

Les physiciens étudiant les semi-conducteurs, et recherchant des puretés élevées sur des corps tels que le germanium ou le silicium, n'avaient à tenir compte en général que des défauts créés par des impuretés étrangères. Même avec un composé comme InSb, grâce à la solubilité particulièrement faible des composants dans le composé et aux faibles tensions de vapeur mises en jeu, l'influence de la stoechiométrie sur les propriétés du composé n'était pas encore très importante par rapport à celle des impuretés étrangères.

Cependant, un groupe de physiciens et de chimistes des Laboratoires Philips, KROGER, VINK, VAN DEN BOOMGAARD, etc., en étudiant à partir de 1954 les composés luminescents, commença à traiter le problème des défauts créés dans les semi-conducteurs par les écarts à la stoechiométrie. Ils s'attachèrent à expliquer l'influence des défauts de stoechiométrie sur l'action des impuretés étrangères. Des études ont été ainsi menées sur CdS, PbS, SnS, et CdTe. D'autres auteurs ont effectué, par la suite, des travaux similaires, après avoir rencontré les mêmes problèmes dans la préparation des arséniures et de divers matériaux thermoélectriques. Toutes ces études ont le mérite d'indiquer une voie qui permet d'aborder la métallurgie des composés semi-conducteurs d'une manière précise, en tenant compte des principes fondamentaux de la thermochimie. Cependant, elles ne sont pas encore entièrement satisfaisantes. En particulier, les défauts créés par des écarts importants à la stoechiométrie ne sont pas toujours connus, ni en nature, ni en quantité ; ainsi les relations établies entre les écarts à la stoechiométrie et les concentrations de porteurs de charge sont souvent imprécises et la nature des défauts difficile à déterminer, ou parfois interprétée d'une manière erronée. De même, l'ionisation des défauts n'est qu'imparfaitement traitée.

Au cours de diverses études menées dans notre laboratoire, nous avons pu faire un certain nombre d'observations sur les relations entre la composition et les propriétés électriques des matériaux. Par exemple, sur du tellure de bismuth, nous avons montré [67], que le pouvoir thermoélectrique pouvait être équivalent pour des échantillons ayant des teneurs en Te différentes de 1 % en poids, pour des dopages en Li égaux (fig. 2.1).

Dans une autre étude sur les solutions solides 30 % Bi_2Te_3 + 70 % Sb_2Te_3 [57], contenant des proportions de tellure allant de - 4 % à + 4 % autour

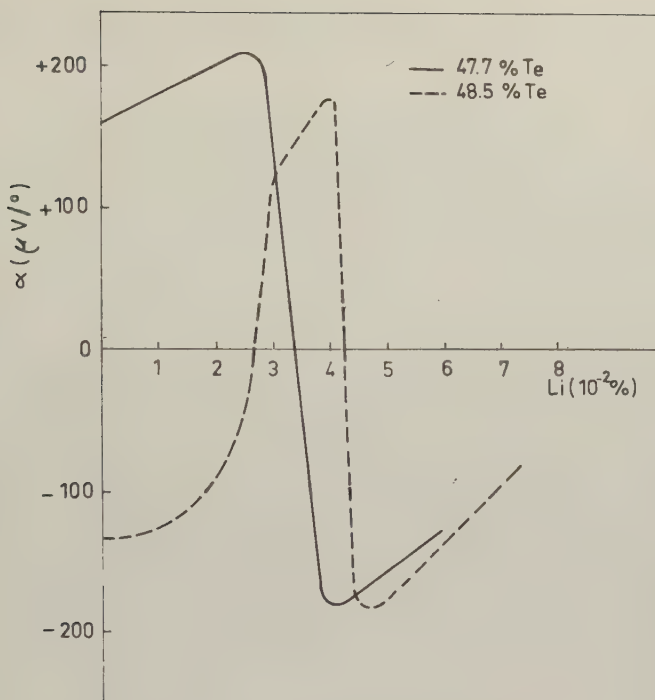


Figure 2.1. Pouvoir thermoélectrique Bi_2Te_3 en fonction du dopage en Te et en Li.

de la composition stoechiométrique, on n'observait pratiquement pas de variation de concentration en trous ; la concentration se maintenait aux environs de $3 \cdot 10^{19}$ par cm^{-3} . Les imperfections provoquées par les écarts à la stoechiométrie n'étant donc pas ionisées, dans les conditions de la préparation. Nous avons vérifié par rayons X et micrographie que le tellure était bien en solution

Les physiciens étudiant les propriétés des semi-conducteurs, et traitant le problème des défauts de stoechiométrie d'une manière insuffisamment rigoureuse, ont souvent commis des erreurs importantes d'interprétation des propriétés électriques. La comparaison des études faites dans différents laboratoires sur PbTe , GeTe et CdTe va nous montrer les difficultés typiques rencontrées sur ce genre de matériaux.

Le tellure de plomb est un composé préparé depuis fort longtemps. La première étude importante sur sa stoechiométrie a été faite en 1956 par KOVALCHIK et al. [8]. Une des conclusions de ces auteurs était la suivante : "On voit qu'il est impossible de généraliser facilement les règles qui régissent les actions d'une addition dans le germanium, aux semi-conducteurs de composition complexe, car ici se manifeste brusquement une liaison réciproque des divers impuretés et défauts du réseau cristallin". Une indication intéressante est que, en augmentant les températures de recuit, on augmente la quantité d'additions actives. (Ceci avait déjà été constaté par BOER [9] dans PbS). Cependant, ces mesures n'ont qu'une valeur relative, car il n'a pas

été tenu compte de la tension de vapeur lors des recuits à différentes températures. Si la pression était fixée, les variations de x seraient effectivement uniquement fonction de T ; dans le cas contraire, x varie aussi avec P . La pente de la courbe tracée T - x n'est plus très significative.

Une autre étude a été effectuée par BREBRICK et al. : [10] [11] en 1960-1962. Ces auteurs ont tracé une courbe de solubilité du plomb et du tellure dans le tellure de plomb. Ils ont supposé que la concentration d'électrons et de trous était égale à la concentration d'atomes de plomb ou de tellure en excès après recuit. En fait, les recuits étaient très courts et la courbe de solubilité obtenue ne semble pas correspondre à la solubilité réelle. Au cours de travaux sur $PbTe$, nous avons observé des quantités, de l'ordre de 5 % d'atomes de plomb dissous dans $PbTe$, pour des recuits à 500° pendant 8 jours ; les compositions de ces matériaux étaient mesurées par sonde CASTAING. La solubilité déterminée par les mesures de concentration de porteurs n'est donc pas la solubilité réelle. Enfin une étude plus récente de SATO et al... [12] a montré que sur du tellure de plomb de composition initiale mal définie, avec excès de tellure semble-t-il, on peut, par des recuits de 70 heures à $600^\circ C$, obtenir des matériaux de type n ou p , dont la pureté varie de 1.10^{18} électrons à 1.10^{19} trous par cm^3 , suivant la pression de vapeur. Dans ces conditions de recuits une lacune de plomb donnerait un trou. Cependant, dans nos études nous n'avons pas retrouvé des valeurs similaires. Il semble bien que les résultats de recuit diffèrent des précédents parce que le matériau de base est plus riche en plomb (10^{19} atomes par cm^3). On voit qu'en l'état actuel de la question, une étude systématique en fonction des températures de recuit, des tensions de vapeur et de la stoechiométrie du matériau avant recuit serait nécessaire.

Le tellure de germanium a été un peu moins étudié que le tellure de plomb. Lors des préparations que nous avons effectuées, nous avons pu constater qu'il était impossible d'obtenir ce matériau avec moins de 10^{20} trous par cm^3 et d'interpréter l'influence des différentes impuretés sur le dopage du matériau, sans une étude métallurgique plus complète. La stoechiométrie a été étudiée par KOLOMOETS et al. [58], par URE et al. et par HEIKES et al. [59] [60]. Les solubilités de Ge et de Te dans $GeTe$ sont respectivement de 1 et de 4 %. Cependant le matériau est toujours de type p , quelque quantité de germanium que l'on introduise, bien qu'il contienne plus de porteurs de charge positifs lorsqu'on ajoute du tellure. D'autre part, au delà de 1 % de tellure en excès, on ne comprend pas encore l'influence de la quantité de tellure sur la concentration des trous. L'ionisation des lacunes de Ge ne semble plus être la même dans la zone particulièrement riche en tellure. Par ailleurs, nous avons constaté que la concentration en porteurs était différente suivant les températures de recuit, pour des écart à la stoechiométrie égaux. Il faut remarquer qu'aucune étude sur ce matériau n'a été faite en considérant la tension de vapeur de Te .

Enfin le tellure de cadmium, composé déjà étudié par De NOBEL [61], LORENZ [62] etc. pose encore bien des problèmes. De NOBEL avait calculé, à partir du nombre de porteurs, la solubilité du cadmium et du tellure dans le composé. Il avait trouvé une solubilité du cadmium de l'ordre de 5.10^{17} atomes par cm^3 . Or, en fait, LORENZ a démontré, en mesurant les températures du liquidus en fonction de la pression de vapeur de cadmium, qu'il pouvait y avoir de l'ordre de 1.10^{21} atomes de cadmium dissous dans $CdTe$. Il n'y avait donc pas correspondance directe entre l'écart à la stoechiométrie et la concentration électronique. L'hypothèse de De NOBEL de la seule existence de défauts

de FRENKEL n'est donc pas nécessairement justifiée, un défaut complexe à énergie d'ionisation très élevée vient d'ailleurs d'être découvert récemment dans CdTe [71].

Pour lever ces incertitudes il est nécessaire, dans l'étude d'un composé semi-conducteur, de connaître indépendamment les écarts à la stoechiométrie et les concentrations électroniques en fonction des différents équilibres thermodynamiques. Connaissant les concentrations réelles en défauts et les concentrations en porteurs de charge, il est possible de calculer les différents paramètres qui gouvernent les équilibres entre les phases solide et vapeur, d'identifier les défauts et d'évaluer l'ionisation de ces imperfections. Enfin, il est possible de comprendre l'influence des impuretés étrangères sur les propriétés du matériau. C'est ce que nous avons tenté de faire dans le cas de HgTe et des solutions solides HgTe - CdTe. Nous avons choisi le composé HgTe pour plusieurs raisons pratiques. L'un de ses composants, le mercure, est particulièrement volatil. Ceci permet de n'avoir à tenir compte dans les équilibres thermochimiques, que de la tension de vapeur d'un seul composant et d'étudier les équilibres solide-vapeur à des températures relativement faibles. Le mercure ayant aussi la particularité d'être liquide à 20°C et de forte densité, il est possible d'évaluer par des pesées très précises les écarts en mercure par rapport à la composition stoechiométrique, ce mercure liquide, non incorporé au lingot, se retrouvant au point froid des ampoules de préparation. Enfin, le nombre de défauts est important, ce qui rend leur étude assez aisée.

CHAPITRE III

TELLURURE DE MERCURE.

HISTORIQUE

Les études préliminaires à la découverte du composé HgTe , ont été faites en 1910 par PELLINI et AUREGIE [35], qui ont établi le diagramme métallurgique de Hg-Te , pour les compositions comprises entre 60 et 100 % d'atomes de tellure. Le composé HgTe a été étudié en 1926 par de JONG [32] et HARTWIG [31]. Ces derniers auteurs ont déterminé la structure cristallographique et le paramètre de réseau du matériau. Cependant en 1954, ZORLL [55] devait préciser ce paramètre. Aucun auteur n'avait cependant déterminé le point de fusion du composé.

Ce n'est qu'en 1951 que des physiciens s'intéressent aux propriétés de HgTe en tant que semi-conducteur : REGEL et al. [13] [37] et BRAITHWAITE [16]. Des mesures électriques sont faites sur diverses préparations et quelques propriétés physiques étudiées.

A partir de 1954, ce matériau est étudié par de nombreuses équipes de physiciens pour ses caractéristiques semi-conductrices : aux Etats-Unis par HARMAN et al. [23] [52], CARLSON [14] [30], en Union Soviétique par REGEL et al. [15] [39], en Grande Bretagne par GOODMAN [22]. Cependant, tous les résultats obtenus n'étaient que très partiels et souvent contradictoires.

C'est surtout vers 1957, que l'intérêt pour le tellurure de mercure s'accroît notablement. On s'efforce de déterminer sa structure de bande particulièrement intéressante (bande interdite très étroite), et on entrevoit la possibilité d'utilisation de ce matériau dans des applications optiques, seul ou en solution avec d'autres composés. De très nombreuses équipes de chercheurs travaillent sur ce sujet jusqu'en 1962 [17] à [30], [38], [40] à [53]. Nous avons commencé nos travaux en 1958, et publié nos premiers résultats en 1959. Cependant bien que très importantes, les connaissances sur le composé apportées par les différents auteurs, surtout mobilités, masses effectives, largeur de bande interdite, constante de Hall en fonction du champ magnétique, solubilité avec d'autres composés, n'étaient pas entièrement satisfaisantes à cause de la difficulté de préparation du matériau. La reproductibilité et surtout le contrôle des puretés étaient impossibles et certaines caractéristiques du matériau restaient approximatives ou inexpliquées. De 1962 à 1964, nos études ont été consacrées à résoudre ces difficultés. En 1962, nous avons déjà pu montrer comment obtenir des cristaux de pureté élevée et contrôlée. En 1963 et 1964, les publications sur ce composé ont été moins nombreuses : KOLOMIETS et al. [33], H. RODOT et al. [36] [76] [53]. DELVES et al. [56] ont apporté leur contribution à la connaissance du composé. On verra dans l'exposé qui suit que cette dernière étape est décisive, et permet non seulement de construire le diagramme de phase de HgTe , mais aussi de préparer le matériau à différentes puretés, d'une manière contrôlée ; de préciser les défauts créés dans le composé, leur nature, leur

énergie de formation, etc. On a ainsi acquis la possibilité de mener des études très précises sur les propriétés intrinsèques du matériau et aussi de mieux comprendre l'action des agents dopants. La voie est aussi ouverte à la compréhension des phénomènes se manifestant dans les solutions solides HgTe - CdTe et d'autres matériaux semi-conducteurs.

CHAPITRE IV

TELLURE DE MERCURE.

PRÉPARATION

4.1. DIAGRAMME DE PHASE -

Le diagramme de phase Hg-Te est encore mal connu. Par suite de la forte pression de mercure à haute température, de 1 à 100 atmosphères entre 300 et 700°C on doit, pour établir les températures du liquidus, tenir compte de l'équilibre avec la phase vapeur. Il a pu ainsi être donné dans la littérature différentes valeurs pour la température de fusion de HgTe, de 550 à 670°C [36] [26] [19], parce que les conditions d'équilibre dans lesquelles étaient faites ces déterminations de point de fusion n'étaient pas les mêmes pour les différents expérimentateurs. Pour préciser cette propriété du tellure de mercure, nous avons étudié la température du liquidus en fonction de la pression de vapeur. Dans un appareillage d'analyse thermique différentielle, permettant d'établir dans l'enceinte d'analyse une pression de vapeur quelconque nous avons mesuré la température du liquidus après avoir établi l'équilibre des trois phases. Les résultats de cette étude ont été portés sur la figure 4. 1. La courbe obtenue présente un maximum à $667^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pour une tension de vapeur de 12 atmosphères. La variation de la température de fusion avec la pression correspond évidemment à un changement de composition du matériau. DELVES [56] a montré la forme possible d'un diagramme d'équilibre des phases pour le système Hg-Te (figure. 4.2). Cependant, aucune précision n'étant donnée sur les conditions d'équilibre avec la phase vapeur pour l'établissement de ce diagramme, il nous est difficile d'en apprécier l'exactitude. Nous donnerons dans le paragraphe 5.1 la forme du diagramme de phase aux alentours de la composition HgTe que nous proposons. La figure 4.1 montre que la composition de HgTe change très rapidement si la tension de vapeur maintenue au-dessus du composé est trop faible. C'est pourquoi l'ensemble des préparations devra s'effectuer en ampoules scellées de quartz, le point le plus froid de l'enceinte étant maintenu à une température contrôlée conforme à l'équilibre des phases demandé.

Suivant l'état de pureté ou de perfection cristalline du matériau que nous désirerons obtenir, nous devrons opérer un, deux, ou trois traitements successifs, que nous allons décrire ci-après.

4.2. SYNTHÈSE DE HgTe IMPUR, SANS CONTRÔLE SPÉCIAL DE LA STOE- CHIOMETRIE -

Dans une ampoule de diamètre 6×12 mm, de longueur 20 cm, on introduit de tellure et du mercure de pureté minimale 99,999 %, dans les proportions moléculaires désirées. L'ampoule est scellée sous vide après rinçage à l'argon. On introduit cette ampoule dans un manchon de graphite et on la

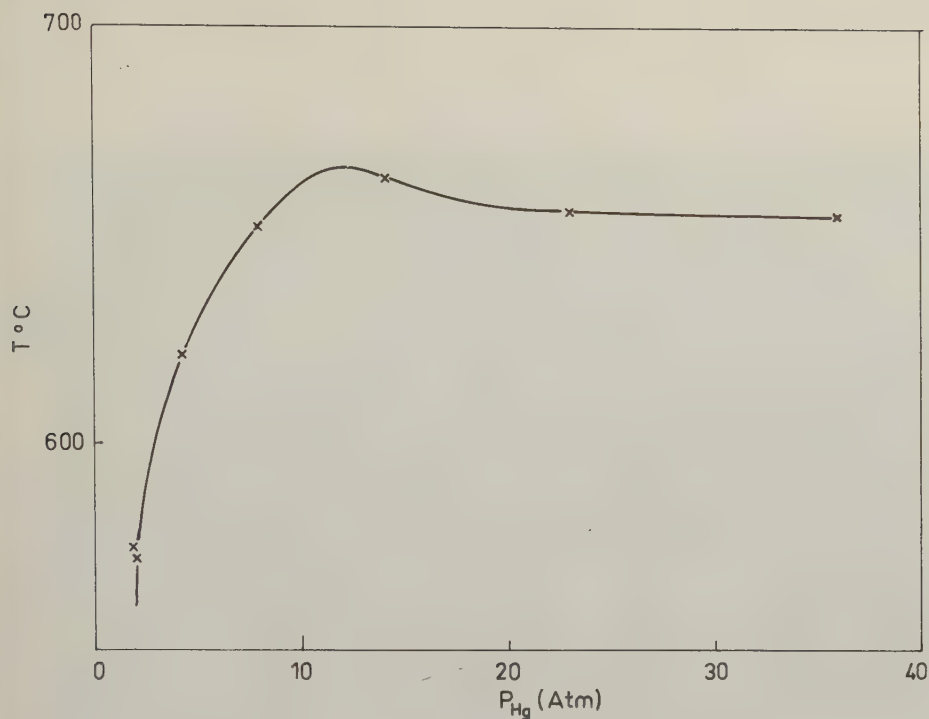


Figure 4.1. : Diagramme P - T de HgTe.

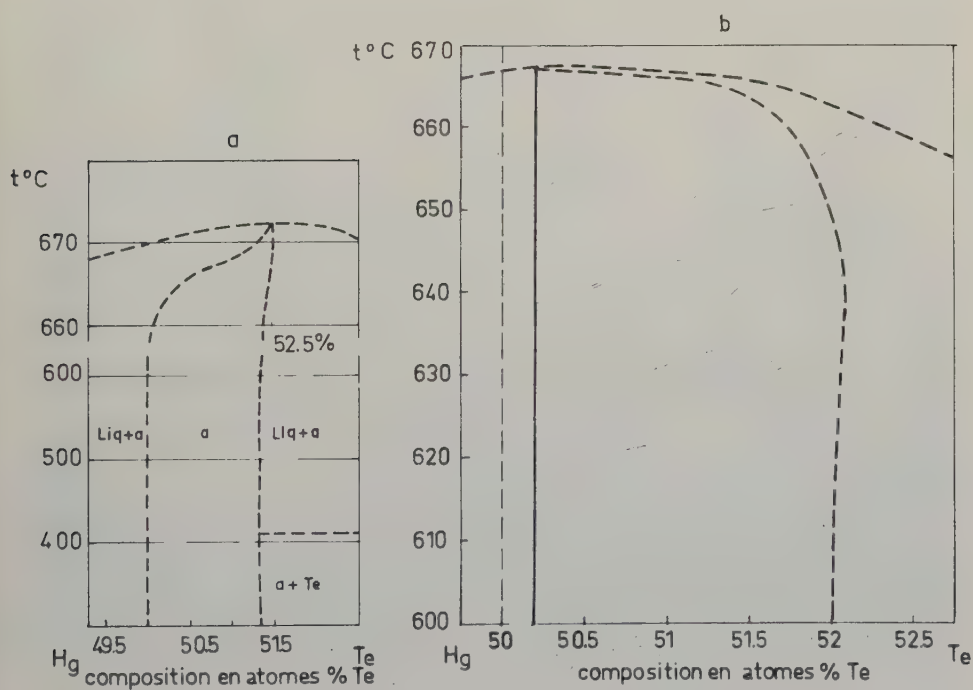


Figure 4.2. a) Diagramme de phase de HgTe donné par DELVES.
b) Diagramme de phase de HgTe donné par nous.

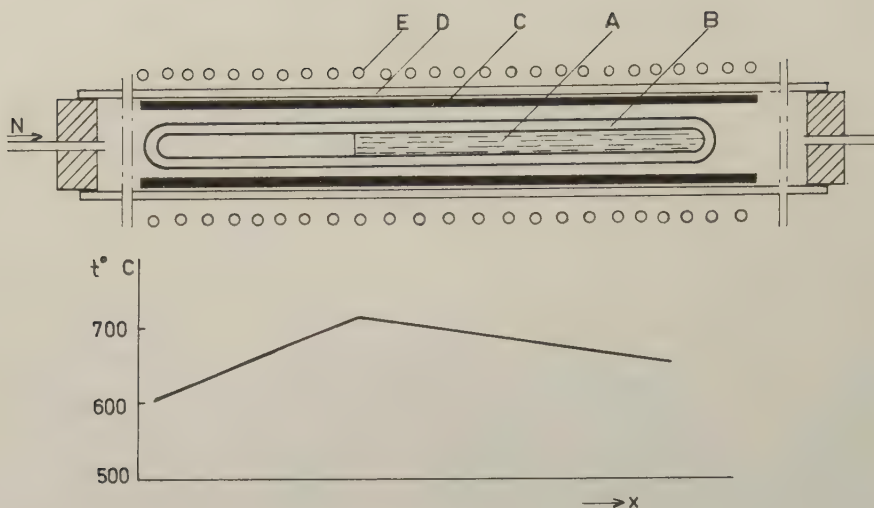


Figure 4. 3. Schéma du four de synthèse de HgTe . A : matériaux - B : ampoule de quartz scellée - C : manchon de graphite - D : tube de quartz - E : bobine inductrice - Schéma du gradient de température dans le four.

porte, à l'aide d'un four à induction, à une température de 680°C (figure 4.3). On refroidit rapidement à l'air. Pour une proportion de 50 % moléculaire de mercure, on obtient un lingot de HgTe , mais aussi, condensée au point froid, une certaine quantité de mercure. La pesée de ce mercure montre que le composé obtenu ne possède plus que 49,86 % molécules de mercure, soit $3,6 \cdot 10^{19}$ lacunes de mercure par cm^3 . Cet écart stoechiométrique représente un minimum ; en diminuant la température du point froid de l'ampoule on peut augmenter la perte en mercure. Sur certaines séries nous avons mesuré jusqu'à $4 \cdot 10^{20}$ lacunes de mercure par cm^3 . Un diagramme DEBYE-SCHERRER confirme dans tous les cas l'existence de la phase HgTe , ayant la structure de la blende de zinc, le paramètre de réseau étant égal à $6,429 \text{ \AA}$.

4.3. PURIFICATION ET MONOCRISTALLISATION DE HgTe , SANS CONTROLE SPECIAL DE LA STOECHIMETRIE -

Nous utilisons le matériau obtenu précédemment. Nous en extrayons les impuretés étrangères par une technique de fusion de zone (figure 4.4). La méthode employée est celle utilisée pour d'autres matériaux, consistant à faire une fusion de zone tout en maintenant le lingot sous une tension de vapeur contrôlée. Un schéma de notre montage est représenté sur la figure 4.5. Le four est alimenté par deux générateurs à induction, ce qui donne une très faible inertie, et comprend trois zones. La première, de température homogène sur 20 cm environ, assure le contrôle de la tension de vapeur. Une seconde zone très étroite (1cm) permet de porter le tellure de mercure à la fusion. Enfin, la troisième partie, de 20 cm aussi, sera portée à une température légèrement plus élevée que celle de la première zone. Dans ce four

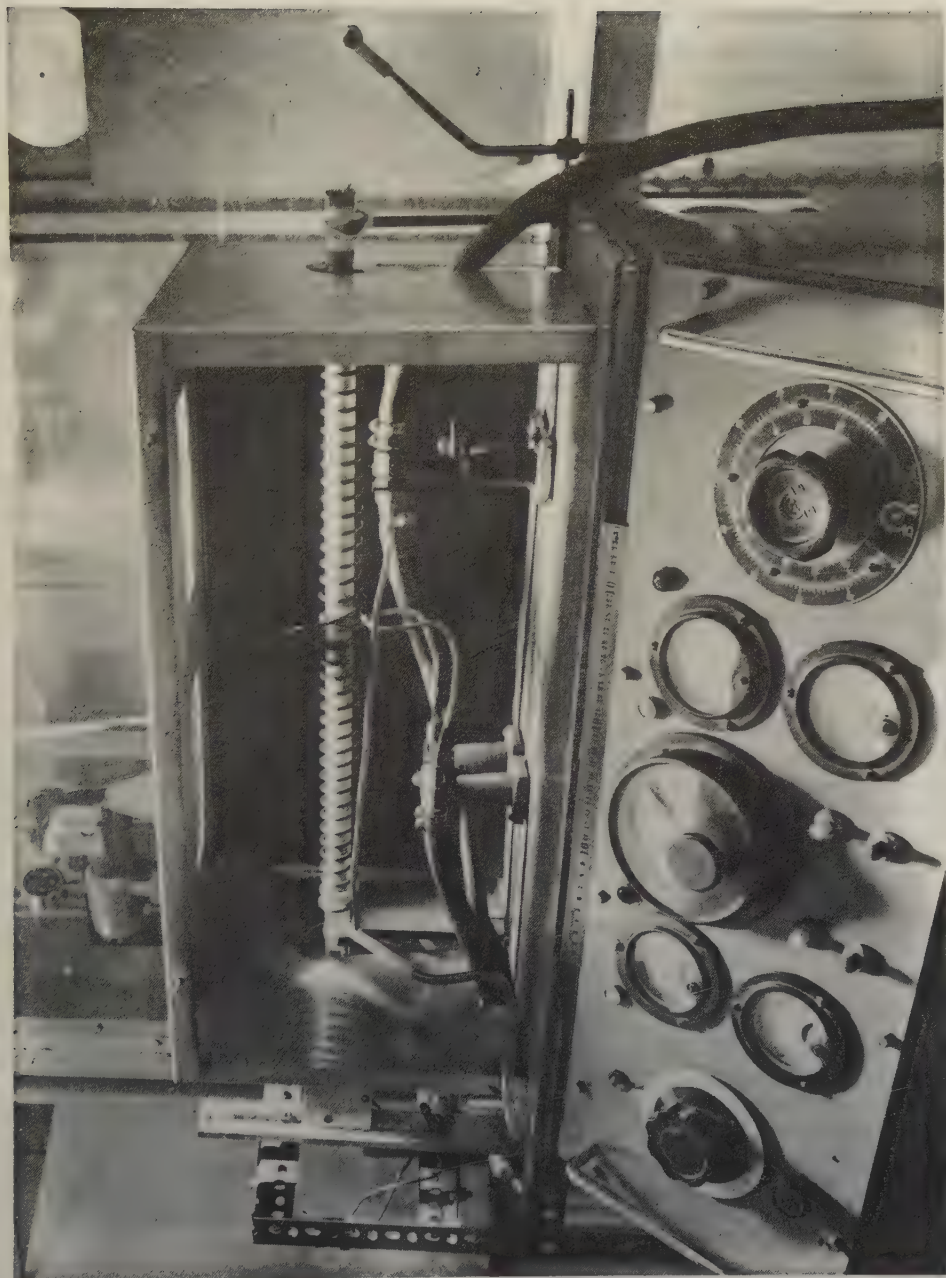


Figure 4. 4. Appareillage de fusion de zone de HgTe.

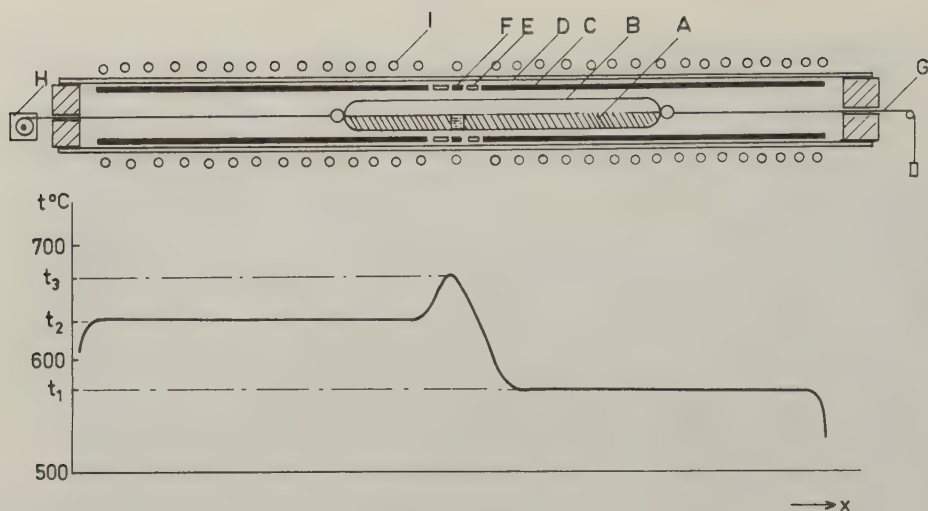


Figure 4. 5. Schéma du four de fusion de zone de HgTe - A lingot de HgTe - B : ampoule de quartz scellée - C : manchon de graphite - D : Tube de quartz extérieur - E : anneaux de quartz opaque - F : anneau de graphite - G : fil de molybdène reliant l'ampoule à un poids - H : poulie sur laquelle s'enroule le fil de molybdène tirant l'ampoule - I bobine inductrice - Schéma du gradient de température dans le four.

on fait circuler l'ampoule contenant le lingot de la première zone à la troisième zone à l'aide d'un petit moteur équipé d'une poulie ; un fil de molybdène relie l'ampoule à la poulie. L'ampoule de quartz de diamètre 10×16 mm est au préalable graphitée. Puis le matériau est introduit dans l'ampoule que l'on scelle sous vide d'argon.

Le but de cette opération est d'extraire du matériau les impuretés étrangères. Pour obtenir le maximum d'efficacité, 10 à 15 passes de vitesse 5 à 2 cm/h. sont nécessaires. Des analyses spectrographiques ont montré en fin de lingot une accumulation de Si, Fe, Cu, etc. On peut ensuite, dans le même appareillage, effectuer des passes lentes (5 mm/h.), qui conduisent à la formation de monocristaux. Nous obtenons ainsi des lingots de 20 cm de longueur et de 0.8 cm^2 de section.

Pour obtenir des monocristaux de section plus grande et plus homogènes en pureté, on applique, à du tellure de mercure purifié par fusion de zone, la méthode dite de BRIDGMAN, fréquemment utilisée pour la monocristallisation de tels matériaux (figure 4.6). Notre technique consiste à placer l'ampoule contenant le composé, verticalement, dans un four présentant un gradient tel que le bas de l'ampoule soit plus froid que le haut. On porte alors le tellurure de mercure à la fusion, puis à l'aide d'une régulation de température à programme très précise, on abaisse la température du four. Le lingot cristallise alors progressivement de bas en haut. L'extrémité inférieure de l'ampoule se termine en pointe, de manière à ce que les amorces cristallines initiales soient en nombre le plus faible possible. On peut ainsi obtenir des monocristaux de 10 cm de longueur pour un diamètre de 1 cm.

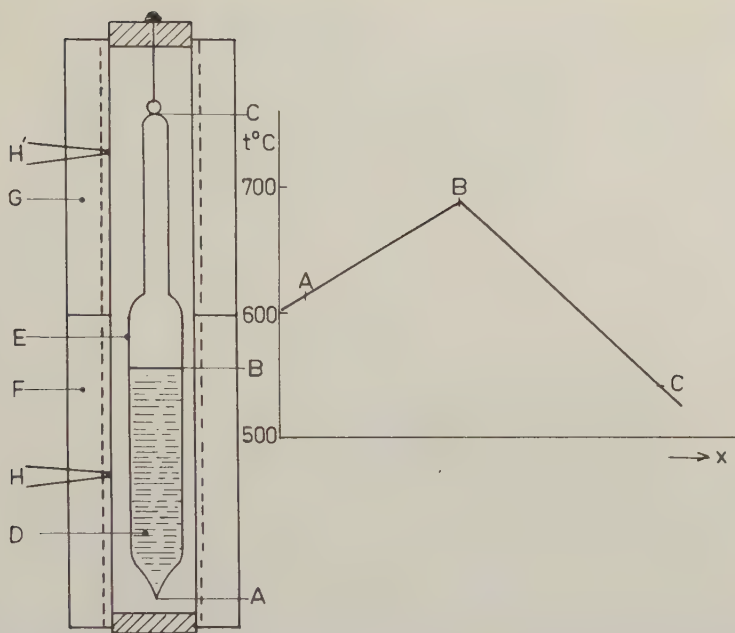


Figure 4. 6. Four de préparation de monocristaux par méthode de BRIDGMAN - A, B : début et fin du lingot - C : point froid - D : matériau - E : ampoule de quartz scellée - F, G : four à résistance à double enroulement - H, H' : thermocouples de régulation - Schéma du gradient de température du four.

4.4. CONTROLE PRECIS DE LA STOECHIOMETRIE DE HgTe -

Dans les manipulations précédentes où nous avons dû porter HgTe à la fusion, la tension de vapeur maintenue au-dessus du liquide était très forte : nous avons choisi une tension de vapeur voisine de celle correspondant au maximum de la courbe de la figure 4.1. soit 12 à 20 atmosphères. Une variation de 1°C de la température du point froid produit dans ces conditions une variation de la pression de vapeur de mercure d'environ 0,3 atmosphères. Il est évident que de telles variations ne permettent pas d'ajuster avec une grande précision les équilibres des trois phases, et par là même, la stoechiométrie du solide. Certains auteurs se sont bornés à effectuer des recuits à température élevée, aussi leurs résultats ne sont-ils pas satisfaisants, les échantillons restant impurs*. Nous avons donc pensé que pour obtenir des échantillons plus purs, il était nécessaire de soumettre les échantillons purifiés par fusion de zone à des recuits prolongés sous tension de vapeur assez faible pour être facilement contrôlable. Le schéma de la figure 4.7 montre un four de recuit permettant de traiter simultanément plusieurs échantillons à différentes tensions de vapeur pour une même température T de recuit. Cette disposition de four à gradient permet des expériences plus rapides. Pour ces

* Nous verrons au § 6.2, que l'ionisation de certaines lacunes, provoque aussi cette concentration importante de porteurs à haute température.

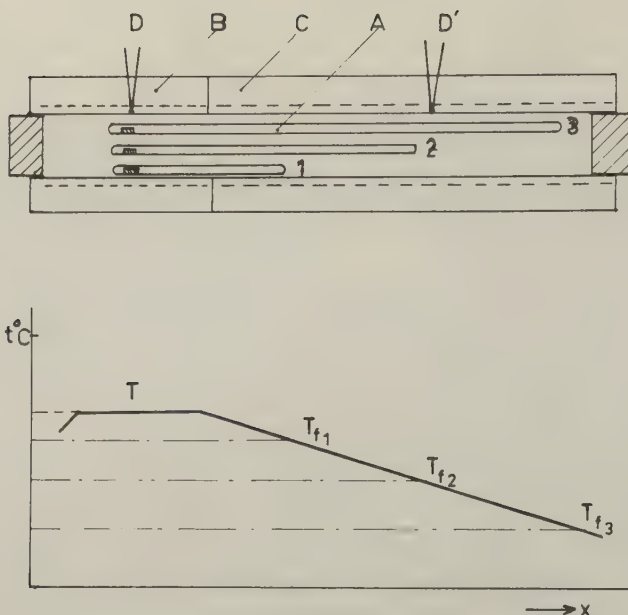


Figure 4. 7. Four de recuit - A : ampoule de quartz scellée contenant une plaquette de HgTe - B, C : four à double enroulement - D, D' : thermocouples de régulation.

Schéma du gradient de température dans le four ; T_1 , T_2 , T_3 , sont les températures des points froids des ampoules 1, 2, 3.

études de recuit nous avons en général utilisé les parties les plus pures des lingots de fusion de zone. Ces morceaux de lingots sont découpés en plaquettes de $10 \times 4 \times 3$ mm. Celles-ci sont placées à l'extrémité d'une ampoule scellée de longueur convenable, ajustée d'après le point froid désiré. On introduit aussi, toujours, dans les ampoules, une petite quantité de mercure afin d'assurer la tension de vapeur de mercure dans l'enceinte sans décomposer les plaquettes de HgTe.

Les temps de recuit de ces plaquettes ont été fixés après une étude de la cinétique des échanges entre le mercure à l'état gazeux et HgTe à l'état solide. Des séries de plaquettes ont été traitées à des températures T (200° , 350° , 375° , 400°C , sous une pression constante de mercure, et pendant des temps variables. On a ensuite déterminé la pureté de ces plaquettes en mesurant la constante de Hall. On peut discuter ces résultats en considérant que lorsque la constante de Hall n'a pas atteint un palier, l'échantillon n'est pas homogène ; la valeur de R_H ne représente donc qu'une moyenne des différentes valeurs de constantes de Hall dans l'échantillon. Ceci permet toutefois de déterminer, d'une part la progression des échanges vapeur-solide, et d'autre part, le moment où R_H reste constant, c'est-à-dire, où le palier est atteint. Les résultats expérimentaux ont été portés sur la figure 4.8. Nous observons la variation de la concentration des porteurs de charge en fonction du temps. On voit que le palier est atteint plus rapidement à 400° qu'à 200°C . En fait, nous avons considéré que l'équilibre était atteint à partir de 120 heures de traitement, c'est pourquoi nous avons fixé un temps légèrement supérieur (144 heures) pour toutes nos expériences de recuit. De cette vitesse d'échange

relativement lente entre le gaz et le solide, on peut déduire que la durée du refroidissement à l'air des plaquettes après le recuit, qui est de l'ordre de quelques secondes, n'a aucune influence sur la composition définitive.

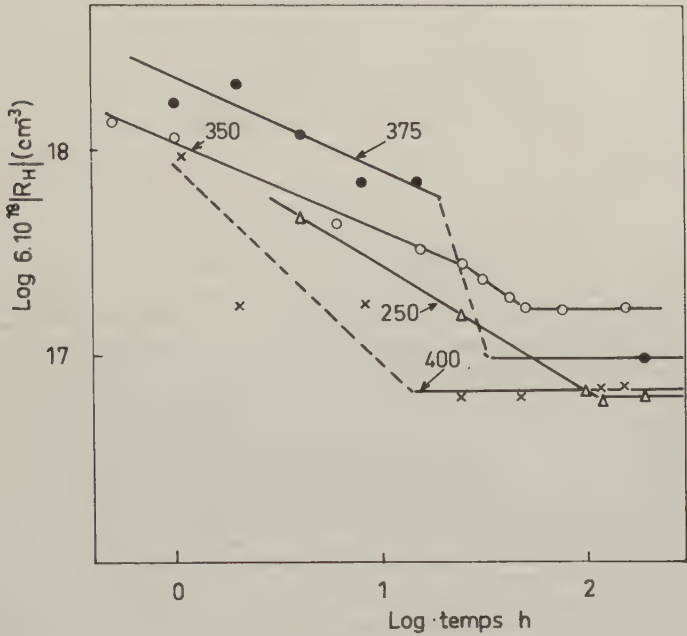


Figure 4.8. Cinétique des équilibres solide - vapeur.

Sur la figure 4.8, on peut aussi observer des changements de pentes sur les courbes des traitements à 350° et 375°C. Ceci peut être l'indication que plusieurs sortes de défauts se forment au cours du recuit, mais avec des vitesses différentes. Ce genre d'étude de cinétique pourrait certainement apporter des renseignements intéressants dans les études de défauts. Cependant nos résultats ne sont pas assez nombreux et précis pour nous permettre une interprétation exacte.

CHAPITRE V

TELLURE DE MERCURE.

EXPÉRIENCES ET MESURES

5.1. DETERMINATION DE LA STOECHIMETRIE EXACTE DE HgTe -

Nous avons vu, dans les chapitres 1 et 2, l'intérêt de connaître la composition exacte des matériaux que l'on étudie. Nous allons donc nous efforcer de préciser les compositions par différentes méthodes.

Tout d'abord, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 4.2, nous avons lors de la synthèse une perte en mercure de l'ordre de 4.10^{19} atomes par cm^3 . Nous avons porté dans le tableau 5.1 les résultats, d'une part de pesées de mercure non combiné après synthèse, d'autre part, de pertes de poids subies par des échantillons provenant de lingots de fusion de zone et recuits à différentes températures. Tous les résultats donnés sont les moyennes des valeurs obtenues sur plusieurs lots d'échantillons. Il en est de même pour les valeurs de densité. On peut observer sur le tableau que le paramètre de réseau et la densité s'élèvent lorsqu'on passe de la fusion simple (les trois phases n'étant pas à l'équilibre), à la fusion de zone, les valeurs de ces paramètres étant intermédiaires pour les échantillons recuits à basse température. D'autre part on voit que, entre un échantillon de fusion de zone et un autre recuit à 200°C , nous avons une différence de poids de 0.015% ; nous pouvons penser qu'entre le recuit et la fusion simple il en est de même, les différences de paramètres étant approximativement identiques. Nous pensons que cette perte de poids est due à la diminution du nombre d'atomes de mercure, qui peut être évaluée à environ 4.10^{18} par cm^3 .

Nous remarquerons que, même avec des recuits, il n'est pas possible d'obtenir HgTe stoechiométrique. L'écart minimum observé reste de l'ordre de 10^{19} lacunes de mercure par cm^3 . On peut voir aussi sur notre tableau qu'il n'y a que des différences inférieures à 10^{18} atomes de mercure par cm^3 entre le tellure de mercure traité par fusion de zone et le composé recuit aux températures de 400 à 500°C .

Nous avons pu constater aussi qu'un recuit à 500° avec excès de mercure ne changeait rien à la perte en mercure, de même que la synthèse avec excès de mercure.

Par ailleurs, nous avons recherché la solubilité maximum du tellure dans HgTe. Pour cela nous avons ajouté diverses quantités de tellure à la synthèse. Avec 4% de tellure en excès, on obtient un tellure de mercure contenant approximativement 2% de tellure sous forme d'une phase distincte. Des échantillons avec 2% de tellure en excès présentent une phase unique. Cependant le paramètre de réseau des échantillons avec $0,5$, 1 ou 2% de Te en excès ne varie pas sensiblement.

Considérant l'ensemble de ces résultats, nous proposons pour le système Hg-Te au voisinage de la stoechiométrie, le diagramme de phase porté sur la figure 4.2. Sur ce diagramme on voit que le maximum de température du liquidus n'est pas à la stoechiométrie, comme l'avait constaté DELVES. Mais les limites de solubilité que nous avons trouvées ne sont pas les mêmes. Il apparaît que le tellure n'est pas aussi soluble, et d'autre part il y a toujours des lacunes de mercure.

Une autre observation peut être faite à partir des résultats précédents. L'augmentation de densité entre le composé recuit à basse température et celui traité en fusion de zone, correspond à une introduction de mercure dans le réseau cristallin. La tension de vapeur du tellure étant dans ces conditions très faible, les échanges entre le solide et la vapeur ne peuvent être que négligeables, par conséquent une variation de la quantité de tellure dans le réseau improbable. Par contre le mercure peut s'introduire dans les sites suivants : site lacune de mercure, site interstitiel, site normal en formant une lacune de tellure. Les deux premiers cas conduiraient effectivement à une augmentation de densité, mais le troisième cas donnerait au contraire une diminution de densité. L'accroissement de densité que nous observons est donc dû à l'introduction de mercure en site interstitiel, car le premier cas ne peut pas amener l'apparition d'électrons libres, qui sera observée dans les chapitres suivants. Le calcul du nombre d'atomes introduits dans le réseau en utilisant la différence de densité entre HgTe recuit et HgTe traité en fusion de zone, donne une quantité de 5.10^{18} atomes par cm^3 ; ce qui est de l'ordre de grandeur des valeurs de perte de poids trouvées par pesées (tableau 5.1).

5.2. PROPRIETES ELECTRIQUES D'ECHANTILLONS NON RECUITS -

Les mesures de constante de Hall, résistivité et mobilité sur HgTe obtenu par simple fusion ont été effectuées pour des températures de 373° à 77°K .

Les résultats ont été portés dans le tableau 5.2. Ils montrent que, lors de ces préparations hors de l'équilibre solide-liquide-vapeur, on peut obtenir des échantillons de concentration électronique variable. On peut même obtenir dans ce cas des échantillons de type n, malgré la présence de lacunes de mercure (§ 5.1). Ces échantillons de type n, pourtant impurs, ont des mobilités élevées. Nous définissons un échantillon comme de type n lorsque sa constante de Hall est négative et stable de 373° à 77°K , ce qui caractérise un régime d'exhausion (cf. figure 5.3). Les échantillons qui ne sont pas de type n, bien qu'ayant une constante de Hall négative, et légèrement plus élevée que les précédents à 300°K , voient cette constante diminuer lorsque la température décroît (cf. figure 5.4). Nous considérons qu'ils sont de type p et impurs (cf. § 5.3 b). Des mesures de la constante de Hall en fonction du champ magnétique à 77°K ont montré une forte variation de R_H , inversement proportionnelle au champ magnétique (figure. 5.1).

Les résultats de mesures de tellure de mercure traité en fusion de zone sont portés sur le tableau 5.3. On voit que les échantillons ont tous une constante de Hall positive à 77°K et une pureté à peu près égale, de l'ordre de 6.10^{18} porteurs par cm^3 . Ils sont en apparence similaires aux échantillons de type p de simple fusion.

TABLEAU 5.1

Traitement des échantillons	Fusion simple	Fusion de zone	Recuit à 200°C à partir de fusion de zone	Recuit à 400°C à partir de fusion de zone	Recuit à 500°C à partir de fusion de zone
Pertes en Hg, évaluées par pesée	0,15 % en pds ou 4.10 ¹⁹ lacunes par cm ³		0,015 % en pds ou 4.10 ¹⁸ lacunes par cm ³	non mesurable	non mesurable
Variation du paramètre de réseau	a ₀ - 0,04	a ₀ + 0,04	a ₀	a ₀ + 0,04	a ₀ + 0,03
Densité	8,063 ₆	8,069 ₃	8,067 ₅		

TABLEAU 5.2

Echantillons de simple fusion	Mesures à 300°K			Mesures à 77°K		
	R _H (cm ³ /coul.)	ρ (Ohm.cm)	μ (cm ² /V.s)	R _H (cm ³ /coul.)	ρ (Ohm.cm)	μ (cm ² /V.s)
type n	- 10,7	7.8.10 ⁻⁴	13.600	- 10,5	1.3.10 ⁻³	8.060
	- 13	8.10 ⁻⁴	16.250	- 37	1.6.10 ⁻³	23.125
	- 14,9	1.4.10 ⁻³	21.880	- 19	8.7.10 ⁻⁴	21.760
type p	- 18,6	1.5.10 ⁻³	11.800	- 19,3	1.9.10 ⁻³	9.670
	- 21,3	3.9.10 ⁻³	5.460	- 1,0	1.5.10 ⁻²	71
	- 16	4.5.10 ⁻³	3.500	+ 0,9	7.5.10 ⁻²	12
	- 18,8	5.8.10 ⁻³	3.260	+ 1,0	1.4.10 ⁻²	70
	- 23	4.10 ⁻³	5.750	+ 10,7	1.1.10 ⁻¹	97

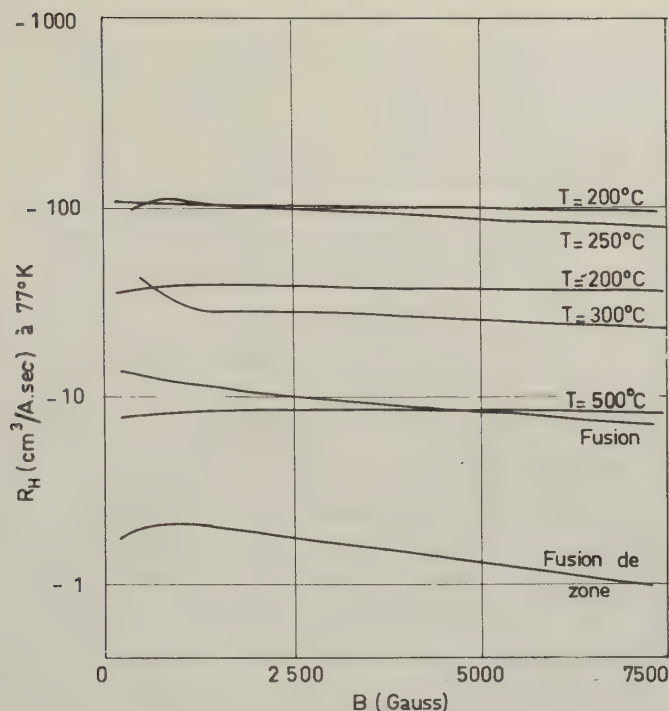


Figure 5.1. Variation de la constante de Hall en fonction du champ magnétique.

5.3. PROPRIETES ELECTRIQUES D'ECHANTILLONS RECUITS -

a) Etablissement des courbes P-x.

Plusieurs températures de traitement T ont été choisies : $175^\circ - 200^\circ - 225^\circ - 300^\circ - 350^\circ - 400^\circ - 450^\circ - 500^\circ - 630^\circ\text{C}$. A chaque température T , on a traité en moyenne 9 échantillons sous différentes pressions de vapeur de mercure P_H .

Après le recuit, on mesure, pour un champ magnétique de 6600 gauss, la constante de Hall des échantillons en fonction de la température entre 375° et 77°K , puis parfois à 22° et 4°K . On porte la valeur de $6 \cdot 10^{18} / (R_H \text{ } 77^\circ\text{K})$ en fonction de P_H pour les différentes valeurs de T . La figure 5.2 montre les résultats obtenus*. Les écarts des points expérimentaux par rapport aux courbes tracées sont au maximum de 10 % dans la plus grande partie du diagramme ; ils peuvent atteindre 20 % dans les cas extrêmes. Ces écarts sont dus à l'imprécision de la régulation de température et à l'erreur de mesure de la constante de Hall.

* Les résultats de R_H pour $T = 630^\circ\text{C}$ ne sont pas portés car les échantillons étaient de type p et d'une concentration en porteurs supérieure à 10^{19} cm^{-3} .

TABLEAU 5.3

Mesures à 300°K				Mesures à 77°K			
Echantillons de fusion de zone	R_H (cm ³ /coul.)		ρ (Ohm.cm)	μ (cm ² /V.s)	R_H (cm ³ /coul.)	ρ (Ohm.cm)	μ (cm ² /V.s)
	- 21		4.10 ⁻³	5.000	+ 0,74	9.10 ⁻³	82
	- 17,6		3.4.10 ⁻³	5.176	+ 0,9	9.10 ⁻³	89
	- 15,2		4.10 ⁻³	3.712	+ 0,88	6.10 ⁻³	145
	- 18,3		4.2.10 ⁻³	4.336	+ 0,64	1.3.10 ⁻²	50

TABLEAU 5.4

Traitement des échantillons	T = 200°C	T = 250°C	T = 300°C	T = 350°C	T = 400°C	T = 500°C	Fusion de zone	Fusion simple
$\Delta R_H / R_H$	0,018	0,23	0,33	0,07	0,064	0,090	0,25	0,27

Sur la figure 5.2, les courbes pour lesquelles T est compris entre 250° et 400°C , sont constituées de 2 branches. Les valeurs de $6.10^{18}/R_H$, en fonction de la pression, sont décroissantes sur la branche de gauche et croissantes sur la branche de droite. Pour $T = 175^\circ, 200^\circ, 225^\circ\text{C}$, il faut mesurer R_H à 20°K pour obtenir l'intersection des deux branches de courbe. A 77°K , les échantillons ayant une concentration en impureté inférieure à 6.10^{16} présentent tous une constante de Hall d'environ $100\text{ cm}^3/\text{coulomb}$, ce qui prouve que cette valeur représente la concentration intrinsèque de HgTe à 77°K . C'est pourquoi il faut abaisser la température de mesure de R_H afin d'éviter que les porteurs dus aux vibrations de réseau ne masquent ceux provenant des impuretés ionisées.

On remarquera aussi que les branches de droite des courbes sont approximativement parallèles et leur pente égale à 1.

b) Mesure de R_H en fonction du champ magnétique.

Plusieurs auteurs [15], [36], etc. ont remarqué que la constante de Hall du tellure de mercure variait en fonction du champ magnétique. Les résultats de nos mesures montrant cet effet sont portés sur la figure 5.1.

Nous avons mesuré systématiquement la constante de Hall d'un certain nombre d'échantillons, pour des champs de 500 à 5000 gauss, pour différents équilibres solide-vapeur. Les résultats sont portés dans le tableau 5.4. Les valeurs de $\Delta R_H / R_H$ pour chaque température T , sont les moyennes des valeurs trouvées, pour chaque tension de vapeur. Les différences entre $\Delta R_H / R_H$ pour des traitements à différentes tensions de vapeur n'étaient pas significatives. D'autre part, il n'y avait pas de différence systématique dans les résultats sur les échantillons de type n ou p. D'après le tableau 5.4 nous constatons, d'une part, que les recuits à 200°C donnent le matériau où le rapport $\Delta R_H / R_H$ est le plus faible, presque nul et, d'autre part, qu'il est nécessaire de faire les mesures de R_H à champ fort, supérieur à 4000 gauss, pour obtenir la valeur vraie de la constante de Hall. Nous observons aussi que de $T = 250^\circ$ jusqu'à $T = 300^\circ\text{C}$, $\Delta R_H / R_H$ devient très fort pour s'abaisser aux températures plus élevées. Cependant, pour les échantillons après simple fusion ou fusion de zone, $\Delta R_H / R_H$ s'accroît encore. Il est difficile de donner une interprétation à ce phénomène dans l'état actuel de notre connaissance de HgTe . Mais nous pensons que ces variations de R_H peuvent être dues à des inhomogénéités du matériau. Nous reconsidérerons ce point après l'étude des défauts dans HgTe (§ 6.3 b).

c) Détermination du type des échantillons.

Sur des échantillons dont la constante de Hall se situait sur les branches de droite de la figure 5.2. on a mesuré la constante de Hall en fonction de la température de 373° à 77°K , puis à 20° et 4°K . Ceci nous a permis de tracer les courbes de la figure 5.3. On peut constater que ces échantillons sont de type n, la constante de Hall étant négative à l'exhaustion.

Nous avons de même mesuré les constantes de Hall d'un certain nombre d'échantillons correspondant aux branches de gauche des courbes de la figure 5.2. Nous avons ainsi obtenu les courbes de la figure 5.4. Dans certains échantillons très impurs, R_H devient positif à basse température ; on peut donc affirmer qu'ils sont de type p. Pour les autres, ce sont des échantillons à conduction mixte, dans laquelle on ne peut séparer immédiatement les con-

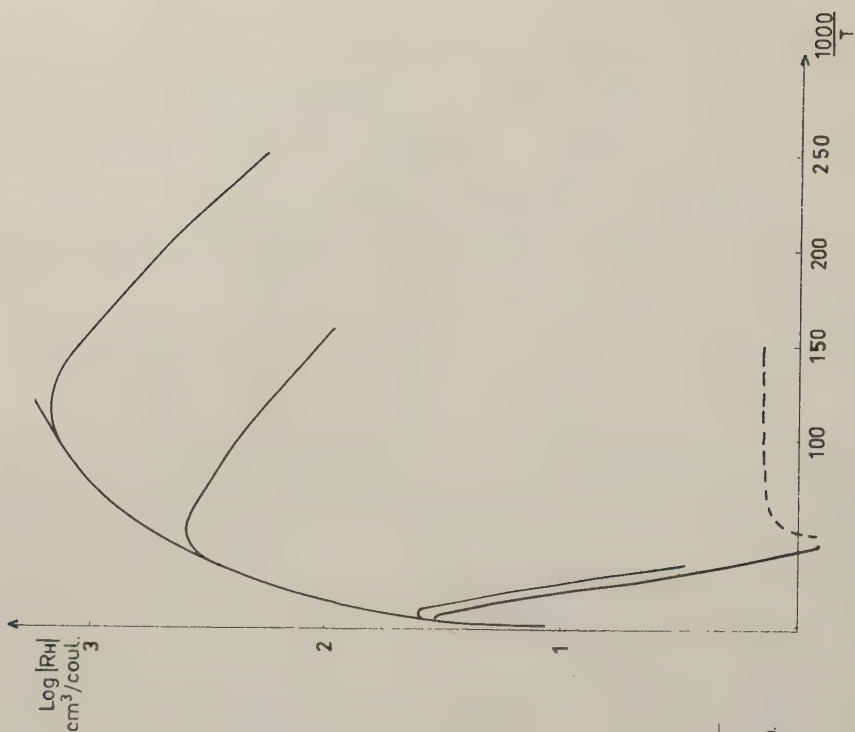


Figure 5.3. Constante de Hall en fonction de $1000/T$ pour des échantillons de type p.

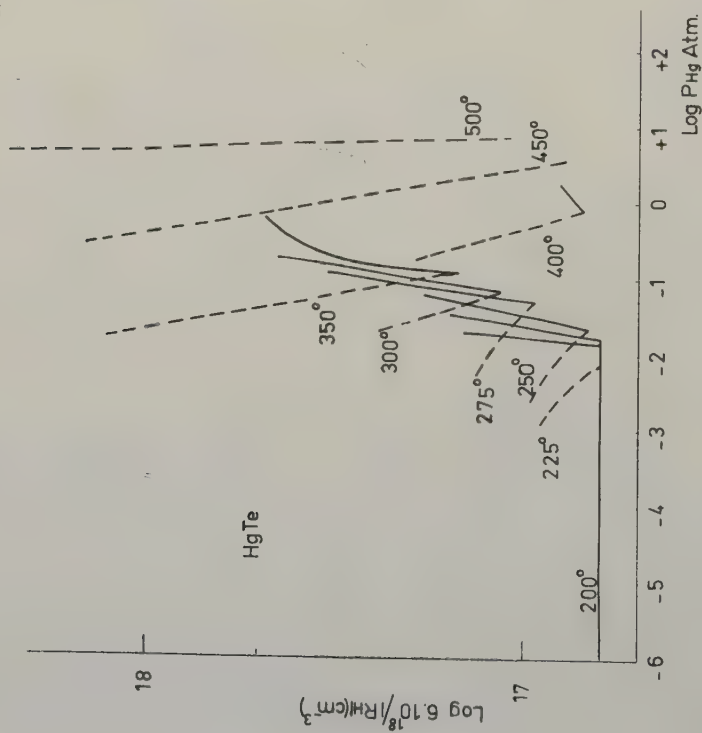


Figure 5.2. Diagramme P - x.

tributions d'électrons et de trous : le matériau est en effet trop pur et le rapport des mobilités, b , trop élevé pour que la zone d'exhaustion soit atteinte au-dessus de 4°K. Cependant la constante de Hall à 77°, 20° ou 4°K, pour ces échantillons, est d'autant plus grande que la concentration des porteurs est plus faible, ce qui justifie l'utilisation des branches de gauche des courbes de la figure 5.2. Nous pouvons affirmer qu'il s'agit bien d'échantillons de type p.

On peut conclure aussi que dans la figure 5.2, l'intersection des branches de courbes de droite et de gauche détermine la pression de mercure que nous appellerons P_{H_0} , pour laquelle la constante de Hall est maximum. On voit sur les courbes de la figure 5.2 (pour $T > 250^\circ\text{C}$) que, pour passer d'une branche à l'autre, la constante de Hall ne croît pas jusqu'à la valeur intrinsèque. Ceci est dû uniquement au fait que la précision de la régulation de tension de vapeur ne permet pas de le faire. Or dans HgTe où le rapport des mobilités b est très élevé, la valeur maximale de R_H est atteinte pour un échantillon de type p relativement impur (figure 5.9) et vaut $\approx -2,6/e n_i$ pour $b \approx 70$. La valeur de la pression pour R_H maximum n'est donc pas la même que celle pour laquelle $n = p$. Cependant, si l'on considère le graphique de la figure 5.9, on voit que, dans notre cas, où les points proches de la valeur intrinsèque sont pratiquement confondus pour chaque courbe où $T > 250^\circ\text{C}$, (pour les températures de 200° et 225°C, on doit utiliser les constantes de Hall à 20°K), la valeur de P_{H_0} est identique pour tous les points du segment de droite AB. La valeur de P_{H_0} est donc correcte, par contre on ne peut pas utiliser la valeur de R_H au point d'intersection des courbes, car elle n'est pas significative.

Les pressions P_{H_0} sont portées en fonction de T sur la figure 5.5. Cette courbe présente une discontinuité vers 350°C.

d) Propriétés électriques intrinsèques de HgTe.

Les courbes des figures 5.3 et 5.4, dans la partie où elles sont presque en coïncidence, ont permis de définir la concentration des porteurs de charge intrinsèques.

On a porté les valeurs de $n_i T^{-3/2}$ en fonction de $1/T$ (figure 5.6). Cette courbe montre que $n_i T^{-3/2}$ n'est pas une fonction exponentielle de $1/T$ comme dans le cas d'un semi-conducteur classique, pour lequel :

$$n_i^2 = A (m_n m_p)^{3/2} T^3 \exp - (\Delta\epsilon/k_0 T)$$

* Calcul de R_H maximum pour le cas d'un rapport de mobilités égal à 70 (cf § 6.3).

Nous savons que, en posant $n/p = s$ et $np = n_i^2$:

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{nb^2 - p}{(nb + p)^2} = \frac{1}{ep} \frac{sb^2 - 1}{(sb + 1)^2} = \frac{\sqrt{s}}{e n_i} \frac{sb^2 - 1}{(sb + 1)^2}$$

La dérivée de R_H par rapport à s s'annule pour :

$$s^2 b^3 - 3 s b (b + 1) = 0$$

$$s = \frac{3 (b + 1) \pm \sqrt{9 (b + 1)^2 - 4b^3}}{2 b^2} \approx - \frac{3}{b} \approx 0,043$$

d'où

$$R_H = \frac{2,6}{e n_i}$$

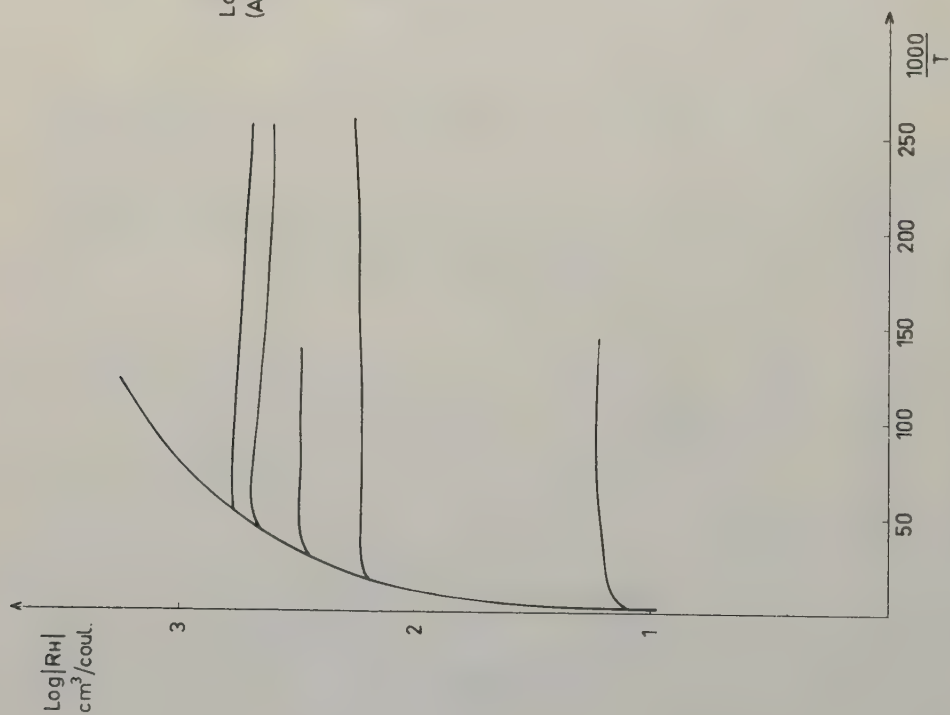


Figure 5.4. Constante de Hall en fonction de $1000/T$ pour des échantillons de type n.

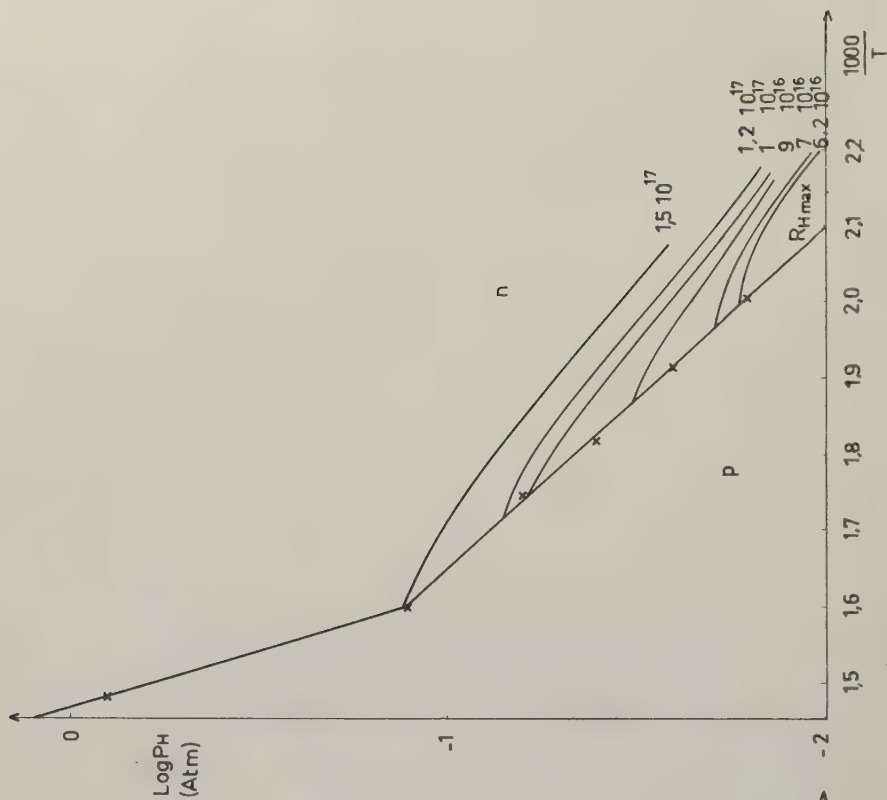


Figure 5.5. Diagramme expérimental P - T - x

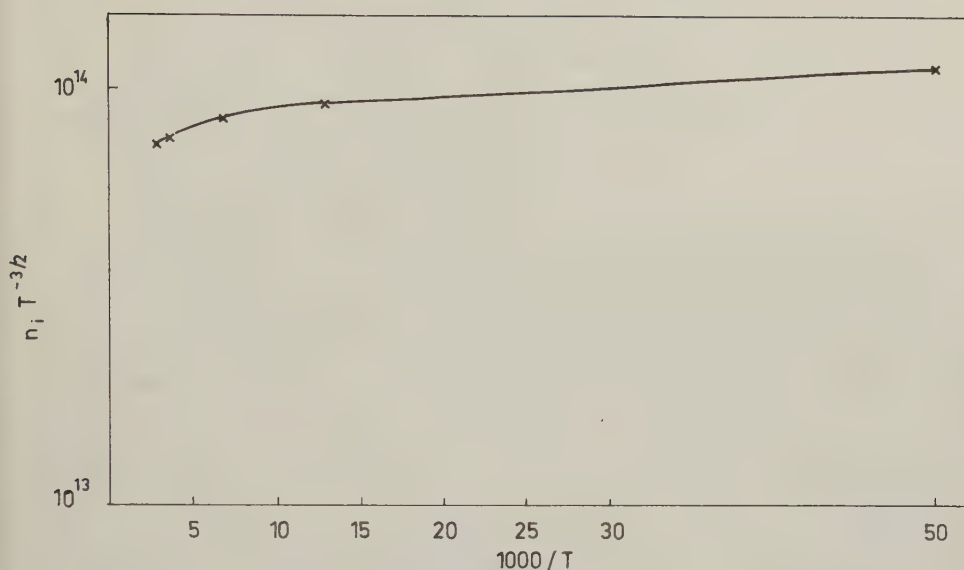


Figure 5.6. Variation de $n_i T^{-3/2}$ en fonction de $1000/T$.

où $\Delta\epsilon$ est la largeur de bande interdite, m_n et m_p les masses effectives des électrons et des trous. Aux températures voisines de 300°K, n_i est de l'ordre de grandeur normal pour un semi-conducteur, mais il décroît très peu lorsque la température s'abaisse. Ceci indique qu'il s'agit d'un semi-métal, confirmant l'hypothèse de STRAUSS et HARMAN [50]. Les valeurs de $n_i(T)$ de la figure 5.6 ont été interprétées par H. RODOT et al. [48] qui en ont déduit certains paramètres de la structure de bande : la largeur de bande interdite de HgTe a été trouvée égale à - 0,01 eV et les valeurs les plus probables pour les masses effectives de $m_n = 0,0017 m_0$, $m_p = 0,6 m_0$, m_0 étant la masse de l'électron dans le vide**.

e) Mesures de la mobilité électronique.

Sur la figure 5.7 nous avons porté les mobilités électroniques mesurées en fonction de la température sur des échantillons recuits à différentes températures. On peut constater que les mobilités maximales obtenues pour HgTe sont évidemment celles des échantillons les plus purs, c'est-à-dire ceux recuits à $T = 200^\circ\text{C}$ pour $P_H = 10^{-2}$ atm. Ces mobilités sont les suivantes : 16.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à 373°K, 25.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à 300°K, 32.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à 77°K 50.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à 20°K et 25.000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à 4°K. Ces mobilités sont fortement abaissées lors des recuits à haute température. Si l'on compare (figure 5.8) des échantillons extrinsèques à 77°K, de constantes de Hall égales, mais l'un

 ** Ces valeurs ont été trouvées en supposant la bande de conduction très fortement non parabolique ; elles seraient sans doute à revoir sur la base de l'étude effectuée récemment par GROVES et PAUL [72] sur l'étain gris.

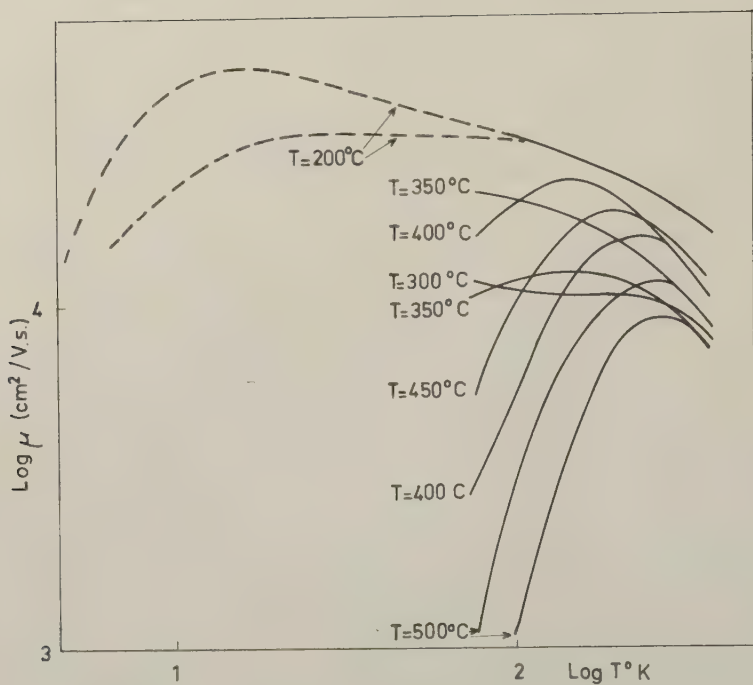


Figure 5.7. Variation de μ en fonction de T pour des échantillons traités à des températures T différentes.

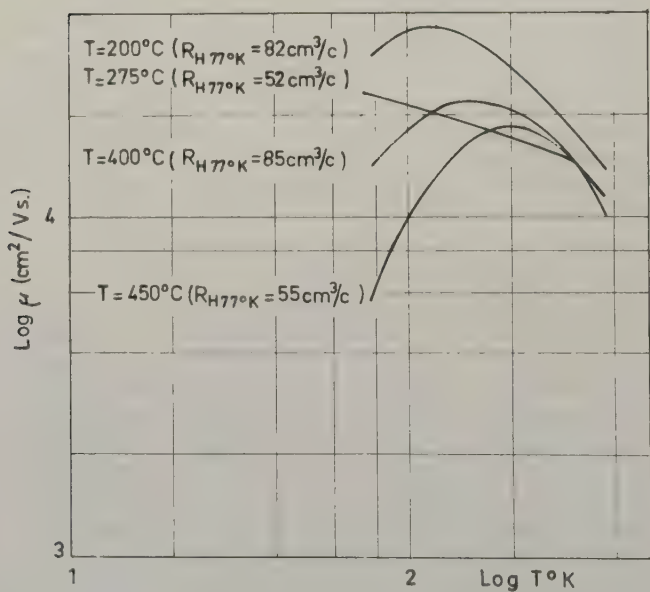


Figure 5.8. Variation de μ en fonction de T pour des échantillons traités à des températures T différentes, mais de même pureté.

étant recuit à 200°C et l'autre à 400°C, on constate une différence de mobilité. Cette différence augmente fortement lorsque la température de mesure s'abaisse. On peut donc penser que les échantillons recuits à haute température sont plus compensés. Ceci peut expliquer pourquoi un tellurure de mercure après synthèse puisse être quelquefois de type n et avoir une mobilité élevée : l'équilibre des phases n'étant pas atteint, certaines des impuretés qui limiteraient la mobilité ne sont pas ionisées, le matériau est ainsi moins compensé.

f) Influence des impuretés étrangères.

Une étude [24 bis] a été faite en 1960 sur le dopage de HgTe. Diverses impuretés ont été introduites dans le matériau lors d'une simple fusion, et en particulier l'iode ou l'aluminium n'ont pas donné de différence sensible de concentration en porteurs, ce qui peut paraître surprenant. Tenant compte des résultats obtenus dans nos études d'équilibres thermodynamiques, nous avons pensé qu'il fallait, pour apprécier l'influence d'impuretés étrangères, comparer des échantillons avec ou sans impuretés ayant subi le même recuit bien défini.

Nous avons fait essentiellement trois expériences de dopages : deux par introduction de In ou Al à la fusion (avec refroidissement progressif du lingot), et une avec de l'iode introduite par diffusion dans le matériau à l'état solide.

Sur le tableau 5.5, nous avons porté les valeurs des constantes de Hall et des mobilités mesurées sur des échantillons dopés à In ou Al et non dopés, sans recuit et après recuit.

Sur les échantillons non recuits, on constate que R_H à 77°K est bien plus élevé dans les échantillons dopés, bien que ces échantillons restent nettement de type p.

Après recuit à 300°C, sous des tensions de vapeur différentes, les échantillons contenant de l'indium ont une constante de Hall qui dépend de P_H comme l'indique la figure 5.10. Sur la même figure, nous avons reporté la courbe pour $T = 300^\circ\text{C}$ de la figure 5.1. Si l'on compare les deux courbes, on observe deux comportements différents du HgTe dopé suivant la tension de vapeur. Aux basses températures de point froid, à pression égale, on voit que le matériau dopé contient plus de donneurs que le non dopé. Par contre, on voit les branches de courbes de droite se croiser et le nombre de donneurs du matériau chargé d'indium devient inférieur à celui de HgTe pur. On peut donc conclure, dans ce cas, que l'indium se comporte comme un donneur, sauf cependant aux fortes tensions de vapeur. Pour expliquer ce phénomène, nous pensions que l'indium se place normalement dans les sites Hg vacants, diminuant ainsi le nombre d'accepteurs. Mais il est possible qu'il fasse décroître la solubilité du mercure interstitiel qui apporte les électrons, d'où pour les tensions de vapeur élevées, les défauts dominants étant les atomes de mercure interstitiels, une concentration de donneurs moins élevée dans le composé dopé que dans HgTe pur.

Dans les deux cas de dopage précédents, on voit que les recuits, en diminuant le nombre de porteurs dus aux défauts de stoechiométrie, permettent de révéler l'action des impuretés étrangères.

Sur le matériau dopé à l'aluminium, nous avons fait des recuits à 400°C. Les résultats (Tableau 5.5) montrent que le matériau est devenu de type n très impur. L'aluminium se comporte donc comme un donneur dans HgTe. Cependant la mobilité devient très faible.

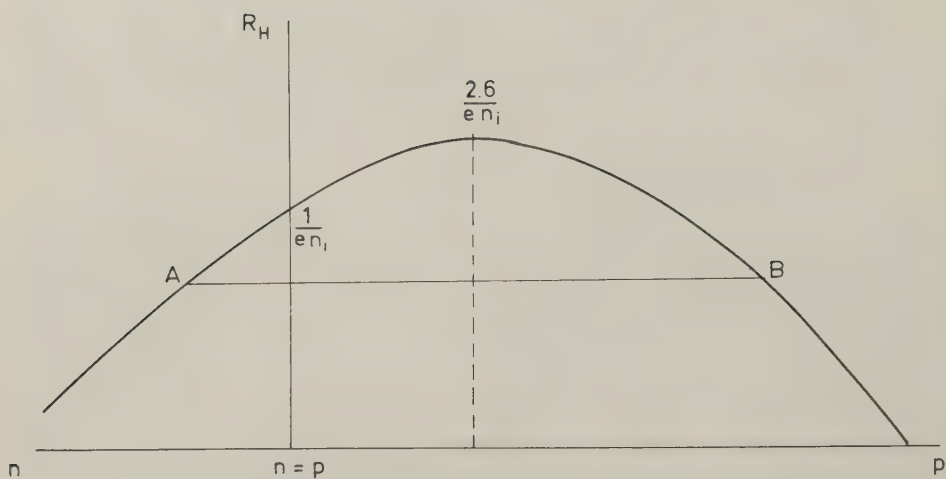


Figure 5. 9. Schéma de la variation de R_H en fonction de la concentration et du type des porteurs.

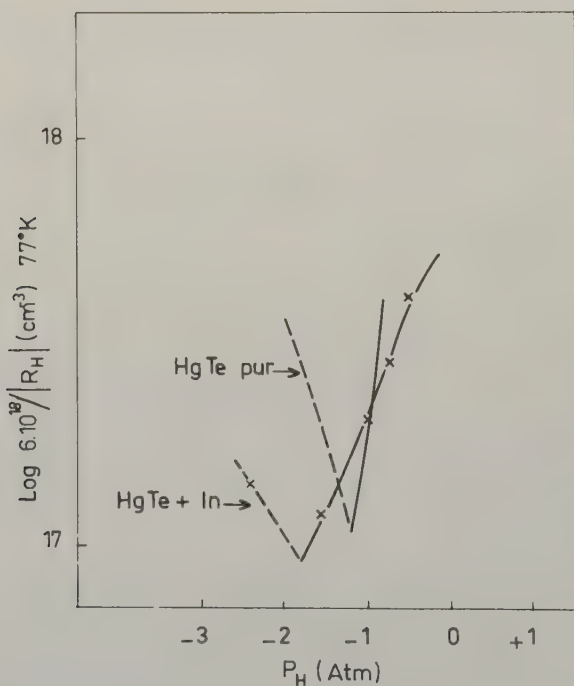


Figure 5.10 Courbes $P - x$ HgTe pur et HgTe dopé à l'indium pour $T = 300^\circ\text{C}$.

TABLEAU 5.5.

	Sans recuit					Recuit à T = 400 °C					Recuit à T = 300 °C			
	R _H 300°K cm ³ /c	μ 300°K cm ² /V.s	R _H 77°K cm ³ /c	μ 77°K cm ² /V.s	T _f	R _H 300°K cm ³ /c	μ 300°K cm ² /V.s	R _H 77°K cm ³ /c	μ 77°K cm ² /V.s	T _f	R _H 300°K cm ³ /c	μ 300°K cm ² /V.s	R _H 77°K cm ³ /c	T _f
Dopage														
	- 15	5 000	+ 0,5	50		- 13	14.890	- 80	15.990	300°C	- 13	12.175	- 34	28.760
Néant					380°C					200°C	- 15	10.740	- 26	9.530
In 0,05 %	- 19	11.515	- 20	1.214	390°C					300°C	- 11	7.740	- 15	8.080
										200°C	- 13	9.225	- 48,5	20.000
Al 0,02 %	- 15	6.100	- 37	2.160	375°C	- 5	1.590	- 4,9	1.910					
	"	"	"	"		- 1,9	4.955	- 1,9	8.820					
T = Température de recuit et T _f = température du point le plus froid de l'ampoule déterminant la pression de mercure.														

Un dopage à l'iode par diffusion lors d'un recuit à 300°C, le point froid étant à 200°C, a donné des résultats moins nets. La constante de Hall étant plus forte après le dopage ($-46 \text{ cm}^3/\text{c.}$), et la mobilité fortement abaissée, il semble bien que le matériau obtenu de type p soit fortement compensé. On peut donc dire que l'iode influence les propriétés de HgTe, mais il faudrait des études plus approfondies pour savoir s'il est donneur ou accepteur.

Dans les dopages à l'indium et à l'aluminium, nous avons introduit des quantités importantes, de l'ordre de $2 \text{ à } 3 \cdot 10^{19}$ atomes par cm^3 . Le nombre de porteurs est beaucoup plus faible que le nombre d'impuretés introduites ($3 \cdot 10^{19}$ atomes d'Al, pour $1,2 \cdot 10^{18}$ électrons). Il peut y avoir une légère ségrégation de l'aluminium ou de l'indium lors du refroidissement du lingot. Mais il est plus probable qu'il y ait des interactions entre ces impuretés et les défauts de réseau.

CHAPITRE VI

TELLURE DE MERCURE.

ÉTUDE THÉORIQUE DES ÉQUILIBRES DE PHASES

6.1. ÉQUILIBRES THERMODYNAMIQUES POUR $T < 350^{\circ}\text{C}$ -

Sur la figure 5.5 nous avons porté les résultats expérimentaux sous forme de courbes d'égale concentration en porteurs n , dans un diagramme (P_H , T , x). Nous étudierons tout d'abord le domaine pour lequel $T < 350^{\circ}\text{C}$.

a) Identification des défauts.

Nous faisons l'hypothèse que pour $T < 350^{\circ}\text{C}$, la variation de la concentration électronique est essentiellement due à l'existence de défauts de FRENKEL. Plusieurs observations justifient le choix de cette hypothèse, plutôt que celle du désordre de SCHOTTKY. D'une part la diffusion du mercure dans HgTe, observée lors de nos recuits, est très rapide, ce qui est typiquement le fait de défauts interstitiels. Nous avons, par ailleurs, (§ 5.1), confirmé l'existence de mercure interstitiel.

On peut exclure aussi l'hypothèse de défauts d'antistructure pour les raisons suivantes : nous constatons, sur la figure 5.2, qu'un excès de mercure est donneur : or, le mercure étant le moins électronégatif serait accepteur dans le cas du désordre d'antistructure ; d'autre part, le rayon ionique du tellure étant plus grand que celui du mercure, l'échange de site est peu probable entre les deux atomes.

Finalement, on peut affirmer que les défauts : lacunes de mercure et atomes Hg interstitiels, sont les plus probables et que nous sommes dans ce cas en présence d'un désordre de FRENKEL. La pente des droites du diagramme P - x , égale à 1 (§ 5.3 a), montre bien qu'il s'agit de la formation d'un seul défaut actif.

Notre hypothèse pourrait sembler aussi en contradiction avec les résultats obtenus expérimentalement, nous prouvant l'existence d'environ $4 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$ lacunes de mercure (§ 5.1), alors que nous allons étudier des variations de concentration de porteurs de charge de l'ordre de 10^{16} à $10^{18} / \text{cm}^3$. En fait, il n'en est rien, car comme nous l'exposerons plus loin (§ 6.2 a), notre hypothèse de l'existence de désordre de FRENKEL peut se concilier avec l'existence d'autres défauts, neutres à basse température.

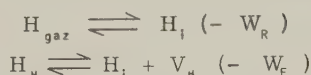
b) Détermination des constantes d'équilibre.

La théorie émise par KROGER et VINK [4], établit une relation entre les concentrations de défauts et les équilibres thermodynamiques des phases solide-vapeur. Suivant cette théorie pour décrire les équilibres thermodynamiques, nous utiliserons les notations suivantes :

A_i désigne l'atome A en site interstitiel ;
 A_A désigne l'atome A en site A ;
 V_A désigne la lacune de A ;

pour simplifier les formules nous désignerons l'atome de mercure par la lettre H.

Selon la théorie, nous écrivons les équilibres :



W_R est l'énergie de transfert de H_i en H_{gaz}

W_F est l'énergie de formation des défauts de FRENKEL.

Nous écrivons les lois d'action de masse correspondant à ces équilibres :

$$\left. \begin{aligned} [H_i] &= K_R P_H \\ [H_i] \cdot [V_H] &= K_F \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(K_R et K_F = constantes, ne dépendant que de T).

La solution du système (1) est :

$$\left. \begin{aligned} [H_i] &= K_R P_H \\ [V_H] &= \frac{K_F}{K_R P_H} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Nous admettrons, dans le présent paragraphe, que les défauts ont une énergie d'ionisation faible, car nous n'avons jamais observé une désionisation aux basses températures : d'autre part, nous les supposons une seule fois ionisés. Cette dernière hypothèse n'influe en rien sur les valeurs de W_R et W_F que nous obtiendrons ; elle revient à confondre l'écart à la stoechiométrie x et la concentration en porteurs de charge extrinsèque n^* .

L'écart à la stoechiométrie est alors :

$$x = [H_i] - [V_H] = K_R P_H - \frac{K_F}{K_R P_H} \quad (3)$$

La stoechiométrie est obtenue pour :

$$P_{H_0} = \frac{\sqrt{K_F}}{K_R} \quad (4)$$

D'après (3) et (4), on peut obtenir les constantes K_R et K_F , à une température donnée, sous la forme :

$$\begin{aligned} K_R &= \frac{x P_H}{P_H^2 - P_{H_0}^2} \\ K_F &= K_R^2 P_{H_0}^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Comme P_H est connu expérimentalement, pour chaque valeur de T et de x ,

* Sauf pour les échantillons les plus purs, pour lesquels l'exhaustion n'est pas atteinte à 77°K et où x et n diffèrent d'une quantité de l'ordre de la concentration n_i en porteurs de charge intrinsèques. Nous n'utiliserons pas dans nos calculs les mesures sur de tels échantillons.

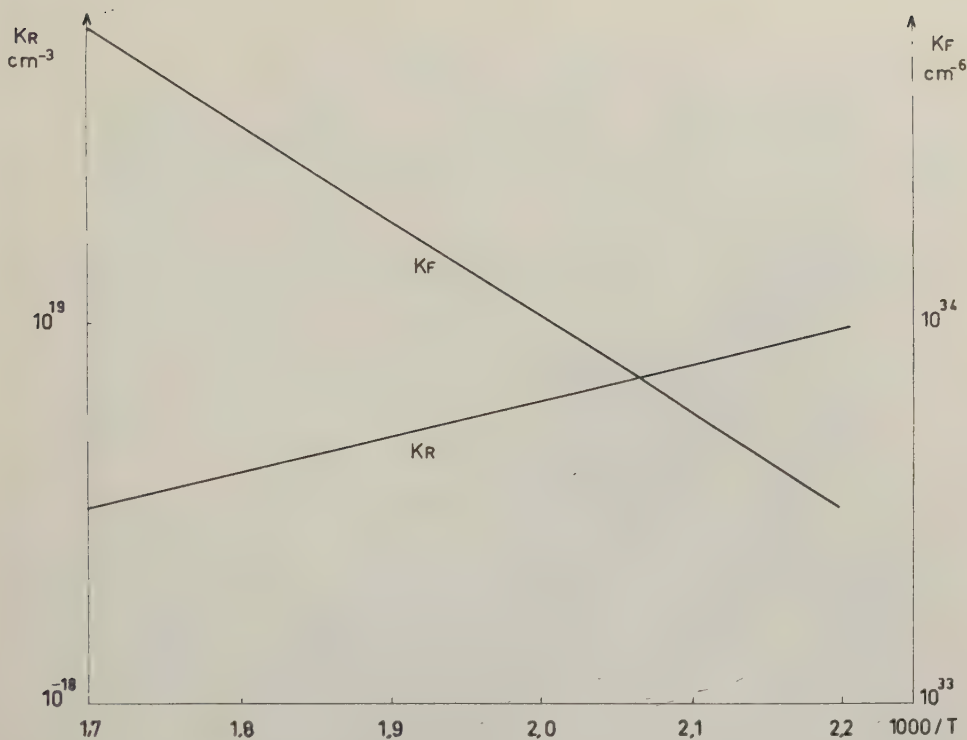


Figure 6. 1. : constantes d'équilibre K_R et K_F en fonction de la température T de recuit.

par le diagramme (P_H, T, x) , nous calculerons K_R et K_F pour différentes valeurs de T et de x . On doit trouver des valeurs indépendantes de x . C'est effectivement ce que nous obtenons, à 10 % près, en utilisant les valeurs de R_H à l'exhaustion. Les valeurs de ces deux constantes sont données, en fonction de T , sur la figure 6.1.

Connaissant K_R et K_F , nous pouvons construire, à l'aide de la formule (3), le diagramme théorique (P_H, T, x) (figure 6.2). Nous connaissons ainsi la pureté réelle des échantillons de type n qui n'étaient pas à l'exhaustion à 77°K, et surtout la pureté réelle des échantillons de type p, qu'on ne pouvait atteindre directement à partir des résultats expérimentaux, à cause de la valeur élevée de b .

c) Détermination expérimentale des énergies W_R et W_F .

D'après la loi générale d'ARRHENIUS, justifiée par BOLTZMANN, les valeurs de K dépendent de T selon une loi exponentielle de la forme* :

* C_F est indépendant de T ; par contre, étant donné la forme choisie pour la première équation (1), C_R est proportionnel à $1/T$; on peut négliger cette faible variation de C_R avec T .

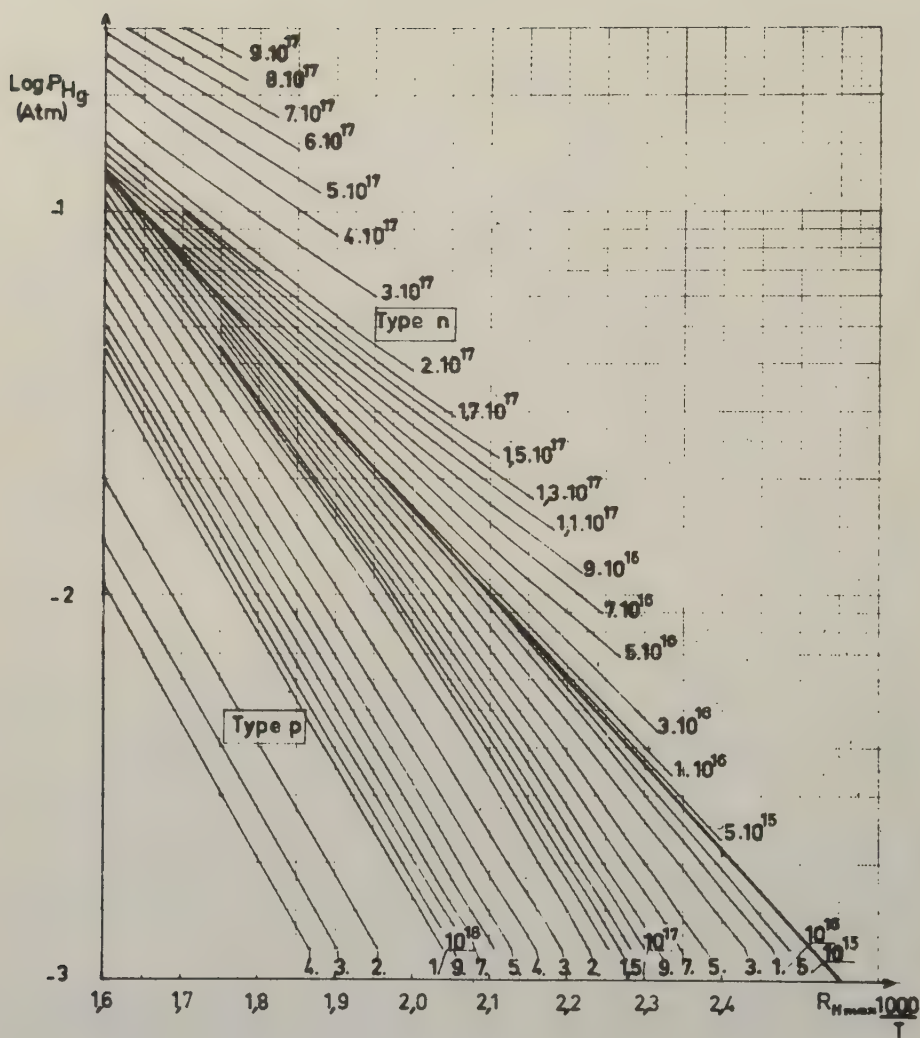


Figure 6.2. Diagramme théorique P - T - x.

$$\left. \begin{aligned} K_F &= C_F \exp - \frac{W_F}{kT} \\ K_R &= C_R \exp - \frac{W_R}{kT} \end{aligned} \right\}$$

A partir de (4) et (6), on obtient :

$$P_{H_0} = \frac{\sqrt{C_F}}{C_R} \exp \frac{2 W_R - W_F}{2 kT}$$

La figure 4.5 montre bien une loi exponentielle pour P_{H_0} en fonction de T , la pente de la droite de cette figure étant égale à :

$$2 W_R - W_F = -0,86 \text{ eV}$$

Par ailleurs, W_R et W_F peuvent être calculés à partir des pentes des courbes de la figure 6.1, donnant K_R et K_F en fonction de $1000/T$. On a ainsi :

$$W_R = -0,19 \text{ eV}$$

$$W_F = 0,50 \text{ eV}$$

et par suite :

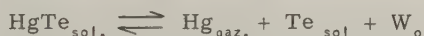
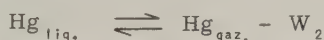
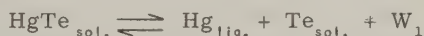
$$2 W_R - W_F = -0,88 \text{ eV}$$

en bon accord avec la détermination (7) ci-dessus.

d) Détermination de $W_R - W_F$ à partir de données thermodynamiques.

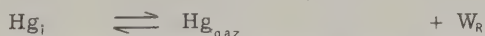
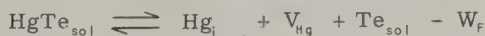
Nous pouvons confronter les valeurs de W_R et W_F trouvées précédemment avec les données thermodynamiques que nous possédons.

Considérons l'équilibre pseudo-chimique suivant :



W_1 est la chaleur de formation standard de HgTe , W_2 est la chaleur de vaporisation de Hg , $W_0 = W_1 - W_2$. JOUZE [64] donne pour W_2 la valeur approximative : -2500 cal/mole ; on trouve dans les tables de constantes : $W_2 = -14600 \text{ cal/mole}$ [65] d'où $W_0 = -17100 \text{ cal/mole} = -0,73 \text{ eV}$.

D'autre par, W_R et W_F entrent dans les formules :



Cet équilibre pseudo-chimique est identique à l'équilibre (8), et par suite, en utilisant les valeurs de W_R et W_F trouvées au paragraphe précédent :

$$W_0 = W_R - W_F = -0,69 \text{ eV},$$

en bon accord avec la détermination thermodynamique, $-0,73 \text{ eV}$. Nous observons donc une bonne concordance entre la théorie et l'expérience. Cependant, on peut se demander si la petite différence observée de $0,04 \text{ eV}$, ne provient pas de l'imprécision sur la chaleur de formation de HgTe donnée par [64]. Pour que W_0 soit égal à $0,69 \text{ eV}$, il faudrait que $W_1 = -1500 \text{ cal/mole}$.

6.2. EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES POUR $T > 350^{\circ}\text{C}$ -

La discontinuité, à 350°C , de la courbe $P_{\text{H}_0}(T)$ peut être attribuée à l'apparition de défauts de nature différente. Nous allons tenter, dans ce paragraphe, d'interpréter les variations de concentration de ces défauts, pour les identifier et évaluer leur énergie de formation.

a) Identification des défauts.

Si l'on compare les concentrations de porteurs libres déduites des résultats expérimentaux de la figure 5.2 (*), avec les concentrations de défauts calculées(**) par extrapolation du diagramme (P_{H} , T , x) établi pour $T < 350^{\circ}\text{C}$ (figure 6.2), on constate une différence Δ , qui est portée sur la figure 6.3 (points expérimentaux). Δ est de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{18}$ pour $T = 400^{\circ}\text{C}$, de $1,10^{19}$ pour $T = 500^{\circ}\text{C}$, et semble tendre vers $4 \cdot 10^{19}$ au point de fusion. Or, comme nous l'avons déjà vu (§ 5.1), lors de la préparation du tellurure de mercure, nous avons constaté une perte de mercure correspondant à une concentration de 3 à $4 \cdot 10^{19}$ lacunes de mercure par cm^3 . Pour $T < 350^{\circ}\text{C}$ nous avons considéré ces lacunes comme neutres (§ 6.1 a). Mais on voit que le nombre de lacunes ionisées peut devenir, aux hautes températures, d'un ordre de grandeur comparable à celui des lacunes de mercure, neutres aux basses températures. Ainsi l'anomalie constatée à $T > 350^{\circ}\text{C}$ consiste essentiellement en l'apparition de trous supplémentaires, en nombre beaucoup plus grand que celui des porteurs de charge présents pour $T < 350^{\circ}\text{C}$, et comparable à celui des lacunes de mercure considérées comme neutres à basse température. C'est ceci qui justifie l'hypothèse de l'apparition de nouveaux défauts ; si l'on envisageait, au contraire, qu'il s'agisse d'une nouvelle ionisation des défauts présents à basse température, le nombre de porteurs supplémentaires serait relié à celui des porteurs présents à basse température : or, il n'en est rien ; d'ailleurs les mesures sont faites à 77°K et leurs résultats montrent bien qu'il ne s'agit pas seulement d'une ionisation de défauts à $T > 350^{\circ}\text{C}$, mais bien d'une transformation de la nature des défauts, par le traitement thermique.

Il est donc établi que les lacunes de mercure peuvent exister sous deux formes, dont l'une est neutre (aux basses températures) et l'autre est acceptrice. Sur la nature de ces deux défauts, nous émettrons l'hypothèse qu'il s'agit : d'une part de lacunes simples à faible énergie d'ionisation, en équi-

(*) Pour l'interprétation des résultats expérimentaux de la figure 5.2 nous n'utilisons que les concentrations des échantillons de type p. Il est nécessaire, pour faire notre comparaison avec les courbes théoriques, de connaître la concentration en porteurs, à l'exhaustion, dans ces échantillons. Cette concentration est la même, pour des échantillons traités à $T > 350^{\circ}\text{C}$, que pour des échantillons de même constante de Hall à 77°K , traités à $T > 350^{\circ}\text{C}$. Pour ces derniers échantillons nous avons obtenu le nombre de porteurs à l'exhaustion en nous reportant à la courbe P_{H} , T , x théorique (figure 6.2). Nous connaissons ainsi les valeurs vraies de la concentration en impuretés p, pour les échantillons recuits aux températures élevées.

(**) Pour calculer la concentration théorique en défauts de FRENKEL aux valeurs de $T > 350^{\circ}\text{C}$, on utilise la formule (3) du § 6.1b, en y portant les valeurs de K_{H} et K_{F} , extrapolées à partir des courbes obtenues pour $T < 350^{\circ}\text{C}$.

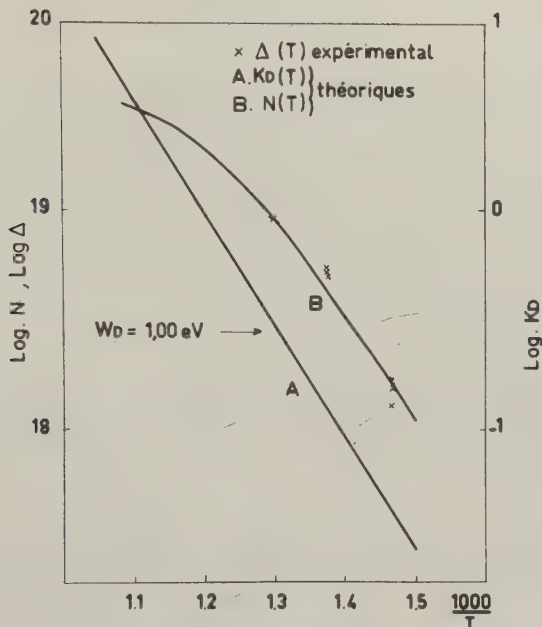


Figure 6.3. Constante d'équilibre K_D et concentration en porteurs de charge en fonction de la température de recuit T .

libre avec les atomes de mercure interstitiels (désordre de FRENKEL), apparaissant essentiellement lors de l'équilibre solide-vapeur ; d'autre part, de lacunes que nous appellerons "lacunes complexes", accompagnées de déplacements plus ou moins grands des atomes de tellure voisins et se formant lors de l'équilibre solide-liquide. Les lacunes associées au plus grand déplacement de tellure auraient la plus forte énergie d'ionisation, et il pourrait exister éventuellement des états intermédiaires entre ce cas et celui des lacunes simples. Sous l'effet de l'agitation thermique, les atomes de tellure, situés dans des positions différemment éloignées de leur site normal, pourraient se rapprocher plus ou moins de ce site, et pour un certain éloignement minimum, la lacune aurait à nouveau une énergie d'ionisation faible. Le nombre de défauts ionisés devrait alors croître avec la température, ce qui est effectivement observé.

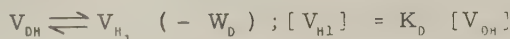
Certains auteurs, dans le cas de défauts ionisables apparaissant après des traitements à hautes températures [73], ont fait l'hypothèse que des lacunes pouvaient être associées et neutres à basse température et s'ioniser après dissociation à haute température. Ce genre d'hypothèse n'a été émise que dans le cas de désordre de SCHOTTKY et d'un nombre de défauts très important. Nous ne la retenons pas pour le cas de HgTe contenant de 10^{19} à 10^{20} lacunes de mercure par cm^3 , car nous pensons que la probabilité de rencontre des lacunes est trop petite (1 lacune pour 1000 atomes) pour que l'association des lacunes puisse vraisemblablement justifier les écarts de con-

centration que l'on observe . Mais nous n'écarterions pas une telle possibilité pour du tellure de mercure contenant par exemple 1 % de tellure en excès*.

b) Détermination des constantes d'équilibre.

Afin d'établir les équations d'équilibre régissant les concentrations des différents défauts, nous admettrons, en première approximation, que sont seules présentes les deux formes extrêmes de la "lacune complexe", forme neutre en concentration $[V_{DH}]$ et presque simple (facilement ionisable), en concentration $[V_{H1}]$.

L'équilibre pseudo-chimique entre ces défauts et la loi d'action de masse correspondante s'écrivent :



W_D est l'énergie nécessaire pour passer d'une forme à l'autre du défaut. Les résultats du paragraphe 5.1 nous permettent d'écrire que le nombre total de lacunes complexes ionisées ou non, est une constante C_o pour un mode de préparation donné :

$$[V_{DH}] + [V_{H1}] = C_o$$

Selon les deux équations précédentes, on a :

$$[V_{H1}] = \frac{K_D C_o}{1 + K_D}$$

La concentration des lacunes complexes ionisées est donc uniquement fonction de la température du recuit et non de la pression P_H .

La teneur totale en lacunes ionisées est la somme de deux contributions indépendantes : $[V_H^-]$ provenant du désordre de FRENKEL décrit par les équations (1) et $[V_{H1}^-]$ provenant de l'ionisation des lacunes complexes. Pour obtenir la concentration N en porteurs de charge extrinsèques, il suffit de former :

$$N = [V_H^-] + [V_{H1}^-] - [H_i^+] = \frac{K_F}{K_R P_H} + \frac{K_D C_o}{1 + K_D} - K_R P_H$$

d'où la différence Δ définie au § 6.2 a :

$$\Delta = \frac{K_D C_o}{1 + K_D} = [V_{H1}^-]$$

Si on calcule les valeurs de $K_F / K_R P_H$ pour $T > 350^\circ C$, on trouve qu'elles sont très faibles devant les valeurs de C_o : $K_F / K_R P_H$ varie de 1.10^{17} à $0.7.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de 400° à $500^\circ C$, alors que $C_o = 4.10^{19}$. Nous négligerons donc $K_F / K_R P_H$. A partir de $500^\circ C$, $K_R P_H$ est d'un ordre de grandeur non négligeable devant C_o , nous en tiendrons compte dans le calcul suivant. K_D , déduit de la formule (9), est alors :

* On observera d'ailleurs que notre "lacune complexe" et les "lacunes associées" présentent un point commun : toutes deux impliquent la formation de liaisons Te - Te.

Mentionnons également que la présence de lacunes neutres à basse température a été observée très récemment par des méthodes optiques non seulement dans CdTe comme nous l'avons signalé au Chapitre 2, mais aussi dans GaAs [64].

$$K_D = \frac{K_R P_H + N}{C_0 - N - K_R P_H}$$

Les valeurs de K_D , calculées à partir des valeurs mesurées de N , pour $T = 400^\circ$, 450° et 500°C et pour différentes pressions, sont portées sur la figure 6.3 (courbe A). On voit que K_D est indépendant de la pression et varie exponentiellement avec $1/T$, comme il est normal.

Si l'on calcule le nombre de porteurs N en fonction de K_D d'après la formule (9), on obtient une courbe (figure 6.3, courbe B), sensiblement parallèle aux basses températures à la courbe A, mais qui s'infléchit à haute température et atteint un palier pour lequel $N = C_0$. Il est normal que les points de $\Delta(T)$ expérimentaux se trouvent sur la droite B (figure 6.3) puisqu'on a vu qu'à basse température $K_R P_H$ est négligeable, ce qui fait que $N = [V_{H1}] = \Delta$.

c) Détermination de l'énergie de formation du défaut.

D'après les lois de la thermodynamique ,

$$K_D = C_0 \exp - \frac{W_D}{kT}$$

L'énergie W_D n'est autre que la pente de la droite : $\log K_D$ en fonction de $1000/T$. En calculant cette pente, nous trouvons $W_D = 1,00 \text{ eV}$. Il s'agit bien là d'une énergie très importante devant l'énergie d'ionisation des deux autres défauts (lacunes simples et interstitiels).

6.3. RETOUR SUR QUELQUES PROPRIETES ELECTRIQUES -

a) Détermination du rapport des mobilités des électrons et des trous dans HgTe à 77°K .

La figure 5.4 nous donne la valeur de R_H à 77°K pour des échantillons de type p. Nous poserons $1/eR_H = n_a$.

Par contre, la figure 6.2 nous indique la concentration réelle en trous de ces mêmes échantillons, que nous désignerons par p_r . A l'aide de la relation bien connue :

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{nb^2 - p}{(nb + p)^2}$$

et des égalités :

$$p - n = p_r$$

$$p - n = n_i^2$$

et en n'utilisant que des échantillons éloignés du régime intrinsèque ($n \ll p$), on peut montrer que :

$$b = \frac{p_r}{n_i} \cdot \frac{n_i/n_a + \sqrt{1 + (p_r/n_a)}}{1 - (n_i^2/p_r n_a)}$$

Nous avons calculé, pour plusieurs valeurs de x et de T , le rapport b des mobilités d'électron et de trou à 77°K , au moyen de cette formule. Nous avons trouvé des valeurs comprises entre 40 et 80, dont la moyenne est $b_{\text{moy.}} = 65$. Cette valeur est compatible avec celles citées précédemment, en particulier par [36] et [45], et calculées d'après les mobilités mesurées sur des échan-

tillons de type p, en utilisant la relation $R_{H \max} / R_{H \text{ ex.}} = (b - 1)^2 / 4b$ (ou $R_{H \max}$ et $R_{H \text{ ex.}}$ sont respectivement la constante de Hall maximum et à l'exhaustion).

b) Interprétation de la variation de R_H en fonction du champ magnétique.

Une propriété de HgTe, qui n'avait pas été expliquée, la variation de la constante de Hall en fonction du champ magnétique, (§ 5.3 b), semble pouvoir trouver une explication dans la présence des "défauts complexes". En effet, si l'on considère la transformation d'un défaut neutre en défaut ionisable, avec les situations intermédiaires possibles, pour certaines températures de traitement ($T = 250^\circ$ à 300°C), ou pour des échantillons de fusion non à l'équilibre, nous trouvons en présence simultanément des défauts dans des états différents. Ceci peut provoquer une micro-inhomogénéité du composé, d'où une variation de R_H en fonction du champ magnétique. (Des variations similaires en fonction du champ ont été constatées par certains auteurs dans d'autres cas d'inhomogénéité [70]).

CHAPITRE VII

SOLUTIONS SOLIDES TELLURE DE MERCURE TELLURE DE CADMIUM

Dans ce chapitre, nous ne voulons pas faire une étude complète des solutions solides HgTe - CdTe. Notre but est seulement d'observer les propriétés de quelques-unes de ces solutions en les comparant à celles de HgTe, de manière à mieux comprendre l'influence des défauts dans ces matériaux. Nous désirons également préciser les problèmes de préparation particuliers aux alliages et expliquer les mobilités élevées qu'on y rencontre.

Nous n'avons préparé que des solutions riches en tellure de mercure. Quelques auteurs ont déjà fait des études sur ces matériaux [50] [36] [66] [68], ces différents travaux sont tous assez partiels, tout en mettant en évidence l'intérêt de ces alliages. Une étude plus approfondie des matériaux que nous avons préparés sera faite par ailleurs par C. VERIE [69].

7.1. PREPARATION -

Les solutions solides entre HgTe et CdTe existent dans tout le domaine de composition [36], les deux composés ayant la structure de blende de zinc et des paramètres très voisins (différence de paramètre égale à 0,8 %). Cependant, leur préparation en monocristaux présente quelques difficultés. Deux des éléments entrant en composition sont très volatils. Bien qu'elle soit, à température égale, bien plus faible que celle du mercure, la pression de cadmium ne peut pas être négligée dans les équilibres à la fusion. Pour obtenir les équilibres solide-liquide-vapeur convenables, il serait nécessaire d'ajuster indépendamment les pressions de vapeur du mercure et du cadmium. En fait, cela est pratiquement impossible. On peut cependant choisir une température de point froid qui permette d'approcher le plus possible de l'équilibre, et, en évitant lors des manipulations de prolonger trop longtemps l'équilibre liquide-vapeur, éviter d'augmenter les écarts à la composition désirée. On connaît la température de point froid dans les équilibres solide-liquide-vapeur de HgTe et CdTe stoechiométriques (pour HgTe, § 4.1, pour CdTe [62]) ; il est vraisemblable que la température optimale prendra, pour les alliages, des valeurs intermédiaires. Compte tenu de la pente de la droite joignant les points A et B de la figure 7.1, on doit s'attendre à ce qu'un très léger écart du point froid provoque une importante déviation de composition. Il sera donc nécessaire de réguler le point froid avec une grande précision, d'autant plus grande que l'équilibre liquide-gaz sera plus long.

Pour préparer les solutions solides de teneur 7 %, 15 % et 25 % en CdTe, on fait réagir les deux composés HgTe et CdTe (purifiés auparavant par fusion de zone). Puis, soit par fusion de zone (avec passes en sens inverse pour homogénéiser), soit par la méthode de BRIDGMAN, mais avec toujours un point froid soigneusement régulé, on prépare des monocristaux.

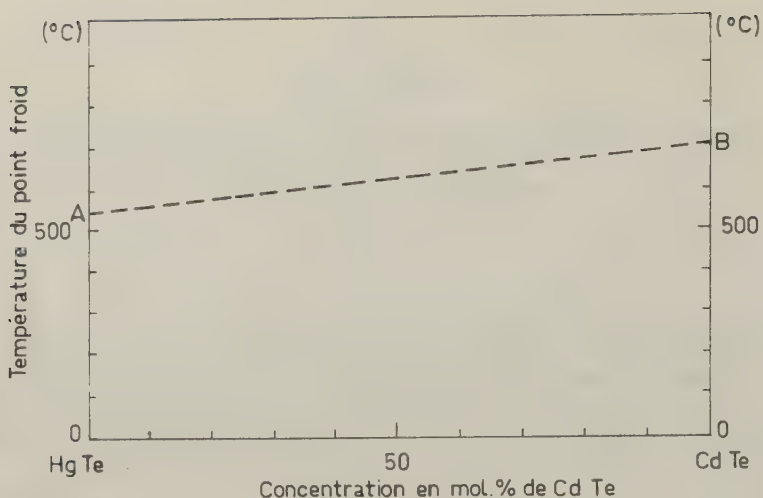


Figure 7. 1. : Température théorique du point froid en fonction de la concentration, pour la fusion de HgTe - CdTe.

Pour ajuster la concentration électronique, nous avons effectué des recuits sous tension de vapeur, avec le même principe et la même méthode que pour HgTe.

7.2. EXPERIENCES ET MESURES -

a) Courbes Px.

Des échantillons de composition $\text{Hg}_{0,93}\text{Cd}_{0,07}\text{Te}$, ont été recuits à des températures $T = 250^\circ, 300^\circ, 325^\circ, 350^\circ, 400^\circ, 450^\circ\text{C}$, pour des températures de points froids variables. Les concentrations électroniques ont été évaluées par la mesure de la constante de Hall. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 7.2 : nous avons porté la concentration électronique en fonction de la pression de mercure, cette pression étant très élevée par rapport à celle du cadmium. On remarque que les courbes obtenues sont tout-à-fait similaires à celles de la figure 5.2., concernant le tellurure de mercure. On observe cependant que le régime "haute température" se manifeste pour une valeur plus faible de T dans la solution solide (325°C), que dans HgTe pur (400°C).

Nous avons fait aussi des traitements à 250° et 400°C sur des solutions de composition $\text{Hg}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{Te}$ et à 400°C sur $\text{Hg}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Te}$. Nous obtenons ainsi les résultats représentés sur la figure 7.3 ; ces courbes permettent de comparer le comportement des alliages avec celui de HgTe, après des recuits à 250° et 400°C . Le phénomène le plus important que l'on observe est que, lorsque la concentration en CdTe s'accroît de 0 à 15 %, pour un même traitement la concentration en porteurs diminue. Par contre, pour la concentration de 25 % de Cd, elle est à nouveau plus grande que celle observée dans HgTe. On peut voir aussi (figure 7.3), que pour $T = 250^\circ$, P_{H_0} a une valeur plus faible pour l'alliage. D'ailleurs la pente de P_{H_0} en fonction de $1000/T$ est légèrement plus faible pour l'alliage que pour le composé ; cependant, étant donné

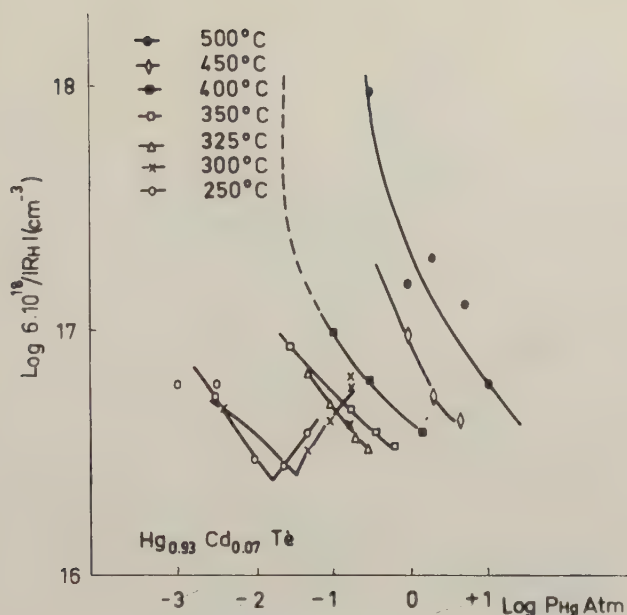


Figure 7.2. Courbes P - x, pour $\text{Hg}_{0.93}\text{Cd}_{0.07}\text{Te}$.

le peu de points expérimentaux dont nous disposons pour tracer cette courbe, nous n'exploiterons pas la valeur de sa pente.

b) Propriétés intrinsèques des alliages.

Sur la figure 7.4, nous avons porté R_H en fonction de $1000/T$, pour divers échantillons ayant des puretés différentes pour d'égales concentrations en Cd. En tenant compte de la partie commune des courbes, nous déduisons les valeurs des concentrations intrinsèques pour différentes températures. Ces valeurs sont les suivantes :

	HgTe	$\text{Hg}_{0.93}\text{Cd}_{0.07}\text{Te}$	$\text{Hg}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{Te}$
373°K	$5, 5. 10^{17}$	$3, 4. 10^{17}$	$1, 5. 10^{17}$
300°K	$4. 10^{17}$	$2, 4. 10^{17}$	$1. 10^{17}$
77°K	$6. 10^{16}$	$3, 3. 10^{16}$	-

c) Mobilités.

Il a été signalé par plusieurs auteurs [50] [68] la forte mobilité électronique dans certaines des solutions solides HgTe - CdTe .

Nous avons mesuré systématiquement les mobilités des échantillons traités. Nous avons porté un certain nombre de résultats dans le tableau 7.1 et sur la figure 7.5. D'après le tableau nous voyons que les mobilités les plus élevées se situent vers la composition $\text{Hg}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{Te}$; cependant plus préci-

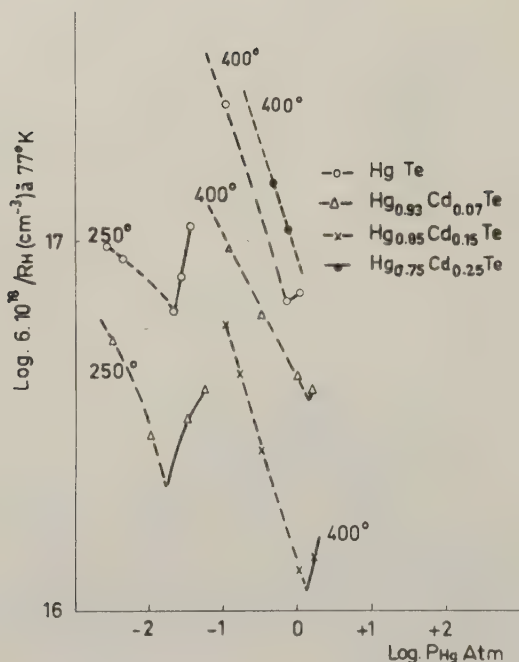


Figure 7.3. Courbes P - x. Comparaison à T = 250°C et 400°C entre HgTe et les solutions solides.

sément, nous avons constaté que ces mobilités dépendaient pour chaque solution de la concentration en défauts. Sur la figure 7.5, les courbes représentent la mobilité à 77°K en fonction de la pression de mercure, pour les échantillons traités à une température donnée. Nous observons pour ces courbes un maximum de mobilité pour des traitements bien définis, correspondant aux concentrations en porteurs les plus faibles. On peut constater que la mobilité la plus élevée est celle de la composition $\text{Hg}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{Te}$, dont il semble qu'on puisse attendre une mobilité maximale de $130.000 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ On voit sur le tableau 7.1 que nous avons presque atteint cette valeur dans nos préparations.

7.3. INTERPRETATION DES RESULTATS -

Nous discuterons particulièrement deux aspects de ces résultats. Le premier est la faible concentration en porteurs des solutions solides.

Dans le domaine des basses températures (250°C par exemple), la concentration en porteurs de la solution $\text{Hg}_{0.93}\text{Cd}_{0.07}\text{Te}$ est plus faible que celle de HgTe. Ceci est dû au fait que les constantes d'équilibre K_R et K_F , définies dans l'étude de HgTe, ne sont plus les mêmes que dans le composé simple. Nous avons vu en effet (§ 7.2 a) que la droite représentant P_{H_0} en fonction de $1000/T$ n'avait plus la même pente, ce qui indique que les valeurs de W_R et W_F ont varié.

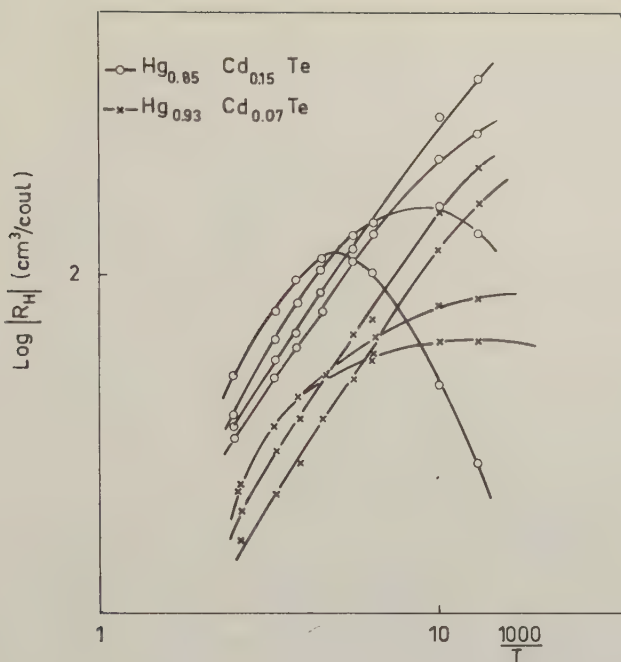


Figure 7.4. Courbes de variation de R_H en fonction de $1000/T$ pour les solutions $Hg_{0.93}Cd_{0.07}Te$ et $Hg_{0.85}Cd_{0.15}Te$.

A haute température, on peut penser qu'il existe, dans les solutions solides, des défauts complexes comme dans $HgTe$, leur concentration n'étant pas nécessairement la même. Il semble bien que le nombre de défauts complexes qui s'ionisent à haute température soit d'autant plus faible que la teneur en $CdTe$ est plus élevée, au moins jusqu'à la concentration de 15 %. Le fait que le régime "haute température" apparaisse pour des valeurs de T plus faibles pour les solutions solides, provient de la diminution des défauts de Frenkel (comme nous l'avons vu à $T = 250^\circ$) en fonction de la concentration en $CdTe$; ceci fait que les défauts complexes ionisés deviennent plus rapidement dominants. Dans les solutions contenant 25 % de $CdTe$, la pureté et la mobilité plus faible dans les échantillons extrinsèques (par rapport à $Hg_{0.85}Cd_{0.15}Te$) montrent que les défauts ne sont plus identiques, ni en nombre, ni probablement en nature et en énergie de transformation et d'ionisation. Il est probable que des défauts existant dans $CdTe^*$ commencent à être dominants dans la solution solide.

Le deuxième résultat de nos expériences que l'on peut interpréter, c'est la forte mobilité de certaines solutions solides. On voit que les mobilités

 * Bien qu'ils soient mal connus, les défauts de $CdTe$ sont différents de ceux trouvés dans $HgTe$: par exemple $CdTe$ peut contenir un fort excès de Cd alors que $HgTe$, comme on l'a vu, a toujours des lacunes de Hg .

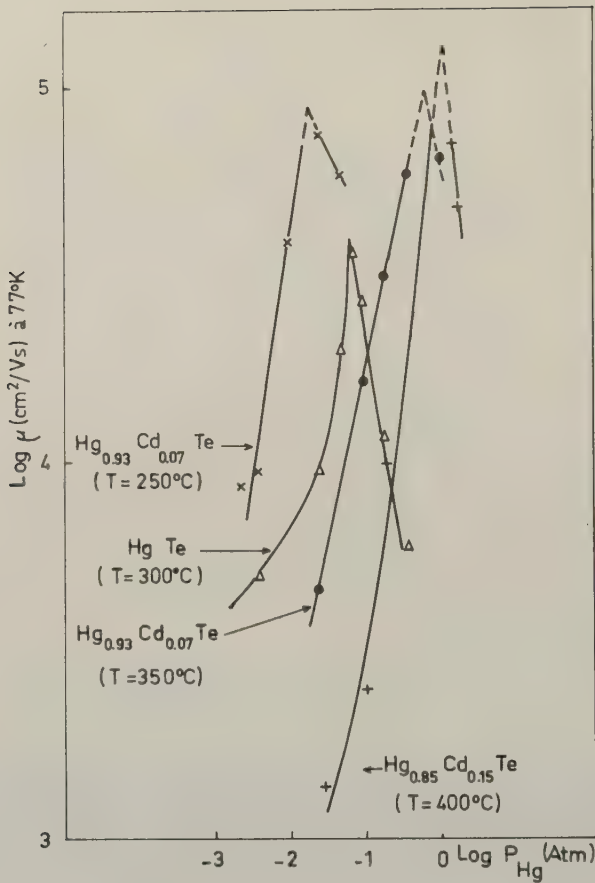


Figure 7.5. Courbes P, T, μ . Comparaison entre HgTe et des solutions solides HgTe - CdTe.

maximales sont obtenues pour les solutions contenant environ 15 % de CdTe. Cependant, si l'on compare les mobilités d'échantillons intrinsèques de HgTe et de $\text{Hg}_{0,85}\text{Cd}_{0,15}\text{Te}$ à 300°K (température où la diffusion par des impuretés ionisées est négligeable), on constate que, pour une valeur de n_i plus faible dans la solution, la mobilité est équivalente à celle du composé. Les différences de mobilité ($132.000 \text{ cm}^2 \text{ V/s}$ pour l'alliage et $40.000 \text{ cm}^2 \text{ V/s}$ pour HgTe), ne se manifestent que lorsque la diffusion par défauts ionisés prédomine. On peut donc conclure que les fortes mobilités des solutions solides proviennent essentiellement de la propriété que possèdent ces matériaux de contenir moins de défauts ionisables que HgTe.

TABLEAU 7.1.

Composition (Concentration en CdTe)		Mesures à 300°K				Mesures à 77°K			
		type	R_H (cm ³ /coul.)	ρ (Ohm.cm)	μ (cm ² /V.s)	R_H (cm ³ /coul.)	ρ (Ohm.cm)	μ (cm ² /V.s)	
7 %		n	- 22,6	1,0.10 ⁻³	21.750	- 175	2,4.10 ⁻³	74.000	
		p	- 17	1,2.10 ⁻³	14.900	- 96,5	1,1.10 ⁻³	8.700	
13 %		n	- 57	2,6.10 ⁻³	21.800	- 570	4,3.10 ⁻³	132.000	
		p	- 84	5.10 ⁻³	16.750	- 35,6	1,4.10 ⁻²	2.490	
15 %		n	- 57	2,8.10 ⁻³	20.200	- 382	5,4.10 ⁻³	70.000	
		p	- 65	6.10 ⁻³	10.600	- 133	2.10 ⁻²	6.480	
17 %		p	- 74	4,7.10 ⁻³	15.800	- 254	1,1.10 ⁻²	23.100	
25 %		n	- 338	7,5.10 ⁻²	4.500	- 666	4.10 ⁻²	16.600	
		p	- 159	1,5.10 ⁻¹	1.080	+ 49	2,4.10 ⁻¹	201	

CHAPITRE VIII

CONCLUSIONS

Par des expériences systématiques sur les équilibres de phases dans HgTe, nous avons réussi à préparer ce matériau très pur de type p et de type n. Nos études ont permis de contrôler avec précision la stoechiométrie, ce qui n'avait jamais été obtenu précédemment. Un diagramme de phase de Hg-Te aux alentours de la composition HgTe et un diagramme P, T, x utiles pour la préparation de HgTe, ont été dressés.

Sur des matériaux ainsi bien définis, il nous a été possible de déterminer d'une manière exacte les propriétés intrinsèques du tellure de mercure, en particulier d'affirmer que son comportement était celui d'un semi-métal. Nous avons par ailleurs suggéré une interprétation au phénomène de la variation de R_H en fonction du champ magnétique, et obtenu par une méthode inédite, une confirmation de la valeur du rapport des mobilités.

Des effets de dopage par impuretés étrangères, qui n'avaient pu être mis en évidence par d'autres auteurs, ont été recherchés et trouvés lors de nos travaux. En particulier, l'aluminium et l'indium sont des donneurs pour le tellure de mercure, et peuvent interagir avec les défauts de réseau.

Les études thermochimiques expérimentales et théoriques nous ont permis d'émettre des hypothèses sur l'existence de différents défauts dans le tellure de mercure, ces hypothèses étant fortement étayées par l'ensemble de nos résultats. Nous avons pu affirmer la présence de défauts de FRENKEL et de défauts neutres pour les échantillons traités au-dessous de 350°C ; l'énergie de formation des défauts de FRENKEL a été déterminée par trois méthodes concordantes, dont deux tirées du diagramme (P, T, x), et une des données thermodynamiques.

Notre hypothèse de la transformation du défaut neutre à basse température, en défaut ionisable, après recuit à haute température, semble confirmée non seulement par les résultats sur HgTe, mais aussi par ceux obtenus sur les solutions solides. Ce modèle de désordre que nous suggérons est d'un type nouveau et diffère de ceux proposés jusqu'ici par plusieurs auteurs (associations de lacunes par exemple). Des défauts "semi-ponctuels", faisant participer au désordre les atomes entourant la lacune, et en quelque sorte intermédiaires entre les défauts de FRENKEL et d'antistructure, pourraient créer des niveaux variés dans le composé : la position du niveau dépendrait du déplacement des atomes voisins de la lacune, et par suite, de la nature du défaut.

Cette conception est à rapprocher de celle de ROSE [74] qui, pour expliquer la supralinéarité de certains photoconducteurs, fait appel à la présence d'un continuum de niveaux d'impuretés, qu'il attribue aux "tensions" du réseau au voisinage d'un défaut simple.

La nature et la quantité des défauts, simples et complexes, dépend des traitements thermiques effectués, et on conçoit l'importance de leur contrôle pour maîtriser la métallurgie d'un matériau. A cet égard, nous avons souligné l'intérêt d'ajouter aux mesures électriques d'autres moyens permettant d'atteindre directement les défauts non ionisés : par exemple les mesures de densité ; d'autres techniques pourraient également être envisagées (détermination optique des niveaux d'impureté, évaluation de leur teneur par résonance paramagnétique, etc.).

La courte étude que nous avons réalisée sur les solutions solides HgTe-CdTe nous a permis de déterminer quelques propriétés intrinsèques de ces matériaux, et d'approcher d'une manière plus précise leur étude métallurgique. En comparant avec les propriétés de HgTe, nous avons expliqué l'origine des mobilités élevées rencontrées dans certaines de ces solutions.

La conclusion essentielle de l'ensemble de notre travail est que, pour connaître d'une manière rigoureuse un composé semi-conducteur, la purification et l'obtention de monocristaux ne sont plus les seules techniques que la préparation des matériaux exige. On doit savoir se servir des équilibres thermochimiques, pour ajuster la stoechiométrie et contrôler l'ionisation des défauts. Pour un composé, c'est seulement lorsque tous les paramètres gouvernant les équilibres sont connus, la nature des défauts créés et les énergies d'ionisation bien définies, qu'il est possible d'effectuer des préparations réellement contrôlées et reproductibles, permettant une étude très fructueuse des propriétés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. HANSEN et K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys (Mc Graw Hill Book Comp. Inc., New York, Toronto, London, 1958).
- [2] N.A. GORIOUNOVA, Chimie des Semi-conducteurs à Structure Diamant, Edit. Université de Léninegrad, 1963.
- [3] F.A. KROGER, The Chemistry of the Imperfect Crystals (North Holland Publishing Company - Amsterdam, 1964).
- [4] F.A. KROGER, H.J. VINK, Solid State Physics (F. SEITZ, D. TURNBULL éd., Acad Press, New York 1956, Vol. 3, p. 307; J. Phys.Chem.Solids, 1958, Vol. 5, p. 208).
- [5] K. IGAKI et N. OHASHI, Bulletin of University of Osaka Prefecture, 1962, Séries A, Vol. 11, n° 1.
- [6] J.BLOEM, F.A. KROGER, Z. Phys. Chem. (Frankfurt, 1956, vol. 7).
- [7] J. BLOEM, F.A. KROGER, Z. Phys. Chem. (Frankfurt, 1956, p. 15).
- [8] T.L. KOVALCHIK, J.P. MASLAKOVETS, Z. Tekh. Fiz., 1956, vol. 26, n° 11, p. 2417.
- [9] K.W. BOER, Z. Naturforsch, 1955, 10a, 898.
- [10] R.F. BREBRICK, R.S. ALLGAIER, J. Chem. Phys. 1960, Vol. 32, n° 6, p. 1826.
- [11] R.F. BREBRICK, E. GUBNER, J. Chem. Phys. 1962, Vol. 36, n° 5, p. 1283.
- [12] Y. SATO, M. FUJIMOTO, A. KOBAYASHI, Jap. J. Appl. Phys. 1963, Vol. 2, n° 11, p. 688.
- [13] A.I. BLUM, A.R. REGEL, Z. Tekh. Fiz. 1951, Vol. 21, p. 316.
- [14] R.O. CARLSON, B. A. P. S., 1957, Vol. 2, p. 347.
- [15] O.D. ELPATEVSKAYA, R.A. KONIKOVA, A.R. REGEL, I.V. LAVORKII, Z. Tekh. Fiz., 1956, Vol. 26, n° 11, p. 2154.
- [16] J.G.N. BRAITHWAITE, Proc. Phys. Soc. 1951, 64 B, p. 274.
- [17] V.I. ARKAROV, V.O. ESIN, Fiz. Metal. Metallov. SSSR, 1957, Vol. 5 n° 2, p. 246.
- [18] B. Ya. BRACH, V.V. ZHDANOVA, E. Ya. LEV, Sov. Phys. Sol. State, 1961, vol. 3, n° 3, p. 571.
- [19] J. BLAIR, Phys. Rev. Letters U.S.A., 1960, Vol. 7. n° 4, p. 124.

- [20] J. BLACK, S. KU, H. MINDEN, J. Electrochem. Soc., 1958, vol. 105, n° 12, p. 723.
- [21] O.D. ELPATEVSKAYA, A.R. REGEL, Z. Tekh. Fiz. 1957, Vol. 27, p. 45.
- [22] C.H.L. GOODMAN, Proc. Phys. Soc., 1954, Vol. 67 B, p. 258.
- [23] T.C. HARMAN, R.K. WILLARDSON, A.C. BEER, Phys. Rev., 1954, Vol. 95, p. 699.
- [24] T.C. HARMAN, M.J. LOGAN, B.A.P.S., 1958, Vol. 3, n° 15
- [24 bis] T.C. HARMAN, Quaterly Progress Report, Janvier 1960.
- [25] T.C. HARMAN, D.A. DICKEY, J.G. MAVROIDES, B.A.P.S. 1962, Vol. 3, n° 7.
- [26] T.C. HARMAN, M.J. LOGAN, H.L. GOERING, J. Phys. Chem. Solids, 1958, vol. 7, n° 2/3, p. 228.
- [27] T.C. HARMAN, A.J. STRAUSS, T.H. DICKEY, M.S. DRESSELHAUS, G.B. WRIGHT, G.J. MAVROIDES, Phys. Rev. Letters, 1961, Vol. 7, n° 11, p. 403.
- [28] T.C. HARMAN, B. PARIS, S.E. MILLER, H.L. GOERING, J. Phys. Chem. Solids, 1957, n° 2, p. 181.
- [29] D.J. HOWARTH, R.H. JONES, E.H. PUTLEY, Proc. Phys. Soc. B, 1957, Vol. 70, p. 124.
- [30] R.O. CARLSON, Phys. Rev. 1958, Vol. 111, n° 2, p. 476.
- [31] W. HARTWIG, SITZGSBER, Preuss. Akad. Wiss. 1926, p. 79.
- [32] W.F. de JONG, Z. Krist., 1926, Vol. 63, p. 466.
- [33] B.T. KOLOMIETS, A.A. MAL'KOVA, Sov. Phys. Sol. State, 1963, Vol. 5, n° 4, p. 889.
- [34] F.A. KROGER, D. de NOBEL, J. Electronics, 1955, Vol. 1, p. 190.
- [35] G. PELLINI, C. AUREGGI, Gazz. Chim. Ital. 1910, 40 (2), p. 42.
- [36] H. RODOT, M. RODOT, R. TRIBOULET, C.R. Acad. Sc., 1963, t, 256, p. 5 535.
- [37] N.P. MOKROVSKII, A.R. REGEL, Z. Tekh. Fiz. SSSR, 1952, Vol. 22, n° 8, p. 1281.
- [38] M. RODOT, H. RODOT, R. TRIBOULET, J. Appl. Phys. Vol. 32, 1961, p. 2254.
- [39] E.I. NIKOLSKAYA, A.R. REGEL, J. Tekh. Fiz. 1955, n° 25, p. 1347.
- [40] J. LAGRENAUDIE, J. Chim. Phys. 1958, Vol. 55, n° 3, p. 175.
- [41] A. QUILLIET, J. Phys. Rad. 1962, n° 23, p. 93.
- [42] A. QUILLIET, H. RODOT, M. RODOT, Report of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Exeter, 1962.
- [43] M. RODOT, H. RODOT, C.R. Acad. Sc. 1960, T. 250, p. 1147.
- [44] W.D. LAWSON, S. NIELSEN, E.H. PUTLEY, A.S. YOUNG, RRE Memorandum n° 1523, Nov. 1958; J. Phys. Chem. Solids, 1959, n° 9, p. 325.

- [45] H. FUMERON - RODOT, M. RODOT, C.R. Acad. Sc. 1959, T. 248, p. 937.
- [46] H. RODOT, R. TRIBOULET, C.R. Acad. Sc. 1962, T. 254, p. 852.
- [47] M. RODOT, Conf. Int. Phys. Semicond., Prague 1960.
- [48] R. NELSON, Massachussetts Inst. Tech. Res. Lab. Electron. Quart. Prog. Rep. 1960, n° 56, p. 73.
- [49] G.B. WRIGHT, A.J. STRAUSS, T.C. HARMAN, Phys. Rev. 1962, Vol. 125, P. 1534.
- [50] J.A. STRAUSS, T.C. HARMAN, J.G. MAVROIDES, D.H. DICKEY, M.S. DRESSELHAUS, Int. Conf. Phys. Semicond, Exeter, 1962.
- [51] I.M. TSIDILKOVSKI, Z. Tekh. Fiz. 1957. Vol. 27, p. 1744.
- [52] R.K. WILLARDSON, T.C. HARMAN, A.C. BEER, Phys. Rev. 1954, Vol. 96, p. 1512.
- [53] H. RODOT, J. Phys. Chem. Solids, 1963, vol. 25,
- [54] W.H. ZACHARIADSEN, Z. Phys. Chem. 1926, Vol. 124, p. 277.
- [55] U. ZORLL, Z. Physik, 1954, vol. 138, p. 167 ; Chem. Abst. 1954, Vol. 48, 13 330.
- [56] R.T. DELVES, B. LEWIS, J. Phys. Chem. Solids, 1963, Vol. 24, p. 549.
- [57] H. RODOT, G. WEILL, J. Phys. Rad. 1960, Vol. 21, n° 5, p. 502.
- [58] N.B. KOLOMOETZ, E. Ia. LEV, L.M. CISEOVA, Solid State Physics, Vol. 5, n° 10, p. 2871.
- [59] R.W. URE, I.R. BOWERS, R.C. MILLER, Metal. Soc. Conf. London, Boston, Massachussetts, 1959.
- [60] R.R. HEIKES, R.W. URE, Thermoelectricity (Interscience, New York 1961).
- [61] D. De NOBEL, Phil. Res. Rep., 1959, Vol. 14, P. 361 et 430.
- [62] M.R. LORENZ, J. Phys. Chem., 1962, Vol. 23, p. 939.
- [63] P.B. JUZE, Z. Tekh. Fiz. 1955, Vol. 25, n° 12, p. 2087.
- [64] J. BLANC, R.H. BUBE, L.R. WEISBERG, J. Phys. Chem. Solids, 1964, Vol. 25, p. 225.
- [65] T.C. HARMAN, A.J. STRAUSS, J.A.P. suppl. 1961, 32, 2265.
- [66] A.D. SCHNEIDER, I.V. GAVRISHCHAK, Phys. Solid State, 1960, vol. 2, p. 1865 ; 1963, vol. 5, n° 4, p. 881.
- [67] H. RODOT, H. BENEL, Proc. Conf. Solid State Physics in Electronics, Bruxelles 1958 (Acad. Press 1960), p. 692.
- [68] M.D. BLUE, Phys. Rev., 1964, Vol. 134, n° 1a, p. a 226.
- [69] C. VERIE, à paraître.
- [70] H. WEISS, M. WHILHEIM, Z. Phys. 1963, Vol. 176, p. 399.
- [71] M.R. LORENZ, H.H. WOODBURY, Phys. Rev. Letters 1963, Vol. 10, n° 6, p. 215.
- [72] S. GROVES, M. PAUL, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond. Paris 1964, à paraître.

- [73] W. ALBERS, C. HAAS, H.J. VINK, J.D. WASSCHER, J. Appl. Phys
1961, vol. 32, n° 10, p. 2220.
- [74] A. ROSE, Concept in Photoconductivity and Allied Problems (Interscience)
New York, 1963.
- [75] M. RODOT, H. RODOT, C. VERIE, Proc. Int. Con. Phys. Semicond.
Paris, 1964, à paraître.
- [76] H. RODOT, C.R. Acad. Sc. 1964, Tome 258, p. 6386.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES SEMI-CONDUCTEURS AMORPHES ET LIQUIDES

Vu et approuvé :

Paris, le 28 Janvier 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Vu

et Permis d'imprimer :

Paris, le 3 Février 1965

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO - OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 202
1965

